

CHAMPS LASER INTENSES ULTRACOURTS : APPLICATION À LA MESURE ET  
CRÉATION D'IMPULSIONS ATTOSECONDES ET À L'IMAGERIE DE PAQUETS  
D'ONDES MOLÉCULAIRES PAR EXPLOSION COULOMBIENNE.

par

Eric Constant

Thèse présentée au département de Physique en vue de l'obtention  
du grade de docteur ès sciences (Ph. D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Février 1997.



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35765-1

## SOMMAIRE

Les champs laser intenses ultracourts constituent la pierre centrale de mon travail de thèse. Ce travail se scinde en deux parties.

(1) Une partie théorique sur la génération et la mesure d'impulsions lumineuses subfemtosecondes. La méthode de génération de ces impulsions attosecondes repose sur des propriétés de la génération d'harmoniques lointains qui a lieu lors de la propagation d'une impulsion laser (fondamental) intense dans un gaz d'atomes. La non-linéarité de la génération d'harmoniques lointains et la grande largeur spectrale de la radiation émise permet de confiner temporellement l'émission à des durées très courtes ( $\sim 500$  as). Il est possible de contrôler l'émission d'harmoniques lointains en contrôlant plusieurs paramètres caractérisant l'impulsion fondamentale: sa polarisation, son profil temporel, son amplitude maximale.

Pour permettre la mesure des impulsions harmoniques lointaines ultracourtes, nous avons développé deux méthodes. L'une repose sur des propriétés caractéristiques de la génération d'harmoniques lointains et a une résolution égale à une période optique du fondamental (2.66 fs à 800 nm). La seconde, utilisable pour mesurer des impulsions ultracourtes émises par des méthodes autres que la génération d'harmoniques lointains, est l'analogue optique de la caméra à balayage de fente. Cette méthode a une résolution subfemtoseconde.

(2) Une partie expérimentale où nous avons développé une nouvelle technique d'imagerie de paquet d'ondes moléculaires. Cette technique est basée sur l'explosion Coulombienne induite par ionisation de molécules en champ laser intense ultracourt. Cette méthode nous a permis d'ajouter une résolution temporelle à la technique d'imagerie par explosion

Coulombienne et de suivre des dynamiques moléculaires en temps réel. De plus, cette technique permet de suivre la dissociation de paquet d'ondes moléculaires jusqu'à de très grandes distances internucléaires où les autres méthodes d'imagerie sont difficilement utilisables. Nous avons utilisé cette technique pour suivre la dissociation de molécules d'iode et avons obtenu des images de fonctions d'ondes avec une résolution d'environ 2 Å.

Nous avons ensuite utilisé cette technique d'imagerie résolue dans le temps pour étudier l'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense. Cette étude nous a permis de montrer expérimentalement que la probabilité d'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense passe par un maximum très prononcé (sous certaines conditions) autour d'une distance internucléaire critique. Dans le cas de l'ion moléculaire  $I_2^{2+}$  que nous avons étudié, le taux d'ionisation est augmenté d'un facteur dix autour de la distance internucléaire critique par rapport au taux d'ionisation des atomes séparés. Cette augmentation du taux d'ionisation permet non seulement de réduire le champ nécessaire pour obtenir un état de charge donné mais aussi de contrôler les états de charge finals en contrôlant la distance internucléaire de la molécule irradiée.



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'institut Steacie pour les Sciences Moléculaires du Centre National de Recherche du Canada à Ottawa dans le groupe des phénomènes ultrarapides. Merci à Paul Corkum de m'y avoir si chaleureusement accueilli, d'avoir suivi ce travail tout au long de ma thèse et, surtout, merci de m'avoir donné la chance de travailler avec lui.

Merci à André Bandrauk pour avoir accepté la direction de cette thèse et m'avoir soutenu financièrement même si je ne travaillais pas directement dans son équipe ; je lui en suis très reconnaissant. Merci aussi à Serge Jandl, directeur du laboratoire de physique de l'université de Sherbrooke, pour avoir codirigé cette thèse et m'avoir permis de garder contact avec l'université malgré mon éloignement géographique.

Merci au Centre International d'Études Canadiennes (CIEC / ICCS) qui a partiellement financé mes études (bourse d'études du gouvernement Canadien). Ce financement m'a beaucoup aidé et j'espère que de tels programmes de bourses continueront longtemps.

Merci à Henrik Stapelfeldt pour toutes ces heures de travail passées ensemble, sa patience, sa perspicacité, sa réceptivité et son amitié. Merci à Albert Stolow pour la qualité de ses commentaires et conseils scientifiques. Merci à Henrik, Xénia, Albert et Karina pour leur hospitalité et le plaisir de leur compagnie.

Merci à Emmanuel Dupont pour le travail fait ensemble et toutes ces sorties dans le grand blanc Canadien. Merci à Valérie Blanchet qui, à peine arrivée au laboratoire, m'a offert de relire cette thèse ; j'ai beaucoup apprécié son aide.

Merci à David Joines pour sa disponibilité de tous les instants et son aide experte. Je tiens aussi à remercier Misha, Tamar, David, Hiro, Thomas, Tara, Christoph, Marc et à tous les gens du laboratoire avec qui j'ai collaboré ou qui m'ont aidé pendant cette thèse.

Merci aussi à Carole, Pierre, Néoma, Jack, Sylvie, Lee, Joelle, Alioune, Myriam, Sofiène, Véro, Fred, Christine, Jérôme, Marielle, Helena et bien d'autres ainsi qu'à toute ma famille. Indirectement, ils m'ont tous aidé dans ce travail.

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLES	x
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION:	1
CHAPITRE 2 - GÉNÉRATION D'HARMONIQUES LOINTAINS	5
1/ Introduction.	5
2/ Ionisation d'atomes en champ laser intense.	7
2. a Ionisation par effet tunnel.	7
2.b Electron libre dans un champ oscillant.	13
3/ Modélisation de la génération d'harmoniques lointains.	17
3. a Modèle semi-classique.	17
3. b Approche quantique de la génération d'harmoniques lointains.	24
3. c Effets collectifs dans la génération d'harmoniques lointains.	26
4/ Génération d'impulsions harmoniques ultracourtes.	31
4. a Confinement de l'émission d'harmoniques par déplétion du gaz d'atomes.	32
4. b Confinement par désaccord de phase.	36

4. c Confinement par contrôle de la polarisation du fondamental.	40
i/ Influence de l'ellipticité du fondamental sur la génération d'harmoniques lointains.	40
ii/ Techniques de modulation de l'ellipticité.	44
5/ Conclusion.	50

CHAPITRE 3 - MÉTHODES DE CARACTÉRISATION TEMPORELLE DES IMPULSIONS HARMONIQUES LOINTAINES	51
1/ Introduction.	52
2/ Les méthodes existantes.	52
2. a La caméra à balayage de fente.	53
2. b Inter-corrélation.	55
3/ Mesure interne: introduction d'une référence temporelle dans le processus d'émission par modulation de l'ellipticité du fondamental.	57
3. a Perturbation du fondamental et durée de l'émission d'harmoniques.	58
3. b Limites et résolution de la méthode de mesure.	68
3. c Mise en oeuvre expérimentale.	75
4/ Caméra à balayage de fente à résolution subfemtoseconde.	78
4. a Principe de la mesure.	79
4. b Mesure de durées inférieures à la période optique du champ défecteur.	83
i/ Champ défecteur polarisé circulairement.	84
ii/ Champ défecteur polarisé linéairement.	86

4. c Mesure de durées supérieures à la période optique du champ défecteur.	88
i/ Champ défecteur polarisé circulairement.	89
ii/ Polarisation linéaire tournante.	90
4. d Résolution et limites de la caméra à balayage de fente sub-femtoseconde.	92
5/ Conclusion.	98

CHAPITRE 4 - IMAGERIE RÉVOLUE EN TEMPS DE PAQUETS D'ONDES VIBRATIONNELLES	99
1/ Introduction.	99
2/ Paquets d'ondes vibrationnelles moléculaires.	101
2. a/ Caractéristiques de la molécule d'iode, $I_2$ .	101
2. b/ Excitation et évolution de paquets d'ondes vibrationnelles.	105
3/ Imagerie résolue dans le temps par explosion Coulombienne.	110
3. a Imagerie par explosion Coulombienne.	111
i/ Explosion Coulombienne induite par un champ ultracourt intense.	113
ii/ Mesure de l'énergie Coulombienne.	116
3. b Limites et pouvoir de résolution.	123
i/ Paquets d'ondes statiques.	123
ii/ Paquets d'ondes dynamiques.	134
4/ Démonstration de la faisabilité expérimentale.	138
4. a Présentation de l'expérience.	138
4. b Montage expérimental.	140

4. c Résultats obtenus.	144
5/ Résolution de la mesure et contrôle de paquet d'ondes.	153
5. a Excitation des molécules à 625 nm.	153
i/ Montage expérimental.	154
ii/ Résultats expérimentaux.	157
5. b Contrôle des paquets d'ondes.	169
6/ Conclusion.	177
 CHAPITRE 5 - IONISATION D'IONS MOLÉCULAIRES EN CHAMP INTENSE ULTRACOURT	 179
1/ Introduction.	179
2/ Description théorique de l'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense.	 184
2. a Ionisation d'ions moléculaires par effet tunnel.	184
2. b Prédictions quantitatives.	187
3/ Mise en évidence expérimentale de l'augmentation du taux d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique.	 196
3. a Montage expérimental.	199
3. b Résultats expérimentaux et interprétations.	203
3. c Interprétations alternatives des observations expérimentales.	 218
4/ Conclusion.	223
 CHAPITRE 6 - CONCLUSION	 225
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 228

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 .....	12
Figure 2.2 .....	17
Figure 2.3 .....	19
Figure 2.4 .....	20
Figure 2.5 .....	33
Figure 2.6 .....	34
Figure 2.7 .....	39
Figure 2.8 .....	42
Figure 2.9 .....	46
Figure 2.10 .....	48
Figure 2.11 .....	49
 Figure 3.1 .....	 53
Figure 3.2 .....	60
Figure 3.3 .....	63
Figure 3.4 .....	66
Figure 3.5 .....	72
Figure 3.6 .....	81
Figure 3.7 .....	85
Figure 3.8 .....	90
Figure 3.9 .....	91
 Figure 4.1 .....	 102
Figure 4.2 .....	109
Figure 4.3 .....	114
Figure 4.4 .....	115
Figure 4.5 .....	117
Figure 4.6 .....	120
Figure 4.7 .....	121
Figure 4.8 .....	122
Figure 4.9 .....	125
Figure 4.10 .....	138
Figure 4.11 .....	140
Figure 4.12 .....	141
Figure 4.13 .....	146
Figure 4.14 .....	147
Figure 4.15 .....	151
Figure 4.16 .....	155

Figure 4.17 .....	157
Figure 4.18 .....	158
Figure 4.19 .....	159
Figure 4.20 .....	162
Figure 4.21 .....	164
Figure 4.22 .....	167
Figure 4.23 .....	170
Figure 4.24 .....	171
Figure 4.25 .....	172
Figure 4.26 .....	175
Figure 5.1 .....	184
Figure 5.2 .....	185
Figure 5.3 .....	189
Figure 5.4 .....	194
Figure 5.5 .....	196
Figure 5.6 .....	200
Figure 5.7 .....	201
Figure 5.8 .....	203
Figure 5.9 .....	204
Figure 5.10 .....	206
Figure 5.11 .....	207
Figure 5.12 .....	208
Figure 5.13 .....	211
Figure 5.14 .....	215
Figure 5.15 .....	220

## LISTE DES TABLES

Table 2.1 .....	9
Table 3.1 .....	67
Table 3.2 .....	74
Table 4.1 .....	104
Table 5.1 .....	191
Table 5.2 .....	205
Table 5.3 .....	213

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

Depuis l'aube de l'humanité la lumière orchestre la vie. A travers les saisons, les jours et les nuits, la lumière rythme nos activités. Un grand pas a été franchi lorsque nous avons appris à créer à volonté notre propre lumière. Depuis la maîtrise du feu jusqu'à l'invention du laser, de nombreuses étapes ont été franchies qui, toujours, ont apporté de nouvelles possibilités.

En apprenant à contrôler la lumière, nous avons appris à rediriger ses capacités pour aider à étancher notre soif de connaissances : sonder le monde qui nous entoure pour apprendre à mieux le connaître voire même pour en contrôler quelques infimes parties.

Pour pouvoir sonder la matière avec toujours plus de précision, il est indispensable de contrôler l'outil utilisé aussi bien que possible. Lorsque cet outil est la lumière, la durée de l'émission lumineuse est un paramètre important. Réduire la durée des impulsions lumineuses à toujours été un objectif dominant.

En effet, des impulsions lumineuses courtes peuvent être utilisées pour "photographier" des événements très courts grâce au principe de la stroboscopie. Plus les impulsions utilisées sont courtes plus les phénomènes étudiés peuvent être rapides. En 1890, grâce à la chronophotographie qu'il a mise au point, le physiologiste Etienne Jules Marey réussit



à décomposer le vol des oiseaux. Un siècle plus tard, les laser femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) peuvent délivrer des impulsions aussi courtes que 6 fs [1, 2] et permettent de suivre des mouvements extrêmement rapides comme, par exemple, les mouvements vibrationnels dans les molécules [3].

Réduire la durée des impulsions lumineuses émises permet aussi d'obtenir des puissances importantes. La puissance étant le rapport entre l'énergie et la durée pendant laquelle l'énergie est délivrée, les impulsions femtosecondes permettent d'obtenir des puissances  $10^{13}$  à  $10^{14}$  fois plus grandes que des sources continues pour une même énergie. Focalisables sur de très petites dimensions, les impulsions ultracourtes permettent d'obtenir de très grandes intensités. Ces intensités ont ouvert la porte à l'optique non-linéaire [4] où plusieurs photons interagissent simultanément avec le milieu étudié.

Le travail présenté dans cette thèse illustre plusieurs facettes de l'optique non-linéaire et repose sur l'utilisation de sources femtosecondes intenses.

Bien qu'ayant été développé relativement récemment [5], les lasers femtosecondes ont connu un essor très rapide. La plupart des sources femtosecondes intenses actuelles utilisent le cristal de Saphir dopé au Titane (Ti:Sa) comme milieu amplificateur. Ces sources intenses sont constituées de deux parties distinctes: (1) un oscillateur qui délivre des impulsions femtosecondes de faible énergie (nJ) à un taux de répétition très élevé (100 MHz); (2) une chaîne d'amplification où l'énergie de quelques impulsions est amplifiée à un taux de répétition plus faible [6]. Les oscillateurs peuvent aujourd'hui délivrer des impulsions de durées inférieures à 10 fs [7, 8]. Les chaînes amplificatrices actuelles permettent d'obtenir des impulsions ayant des durées de  $\sim 20 \text{ fs}$  et des énergies de quelques millijoules. Ces chaînes, optimisées pour produire une impulsion amplifiée aussi courte que possible, permettent d'obtenir des intensités supérieures à  $10^{17} \text{ W / cm}^2$ . D'autres chaînes, où le paramètre optimisé est l'intensité finale, permettent d'obtenir des

puissances supérieures à  $10^{18} \text{ W / cm}^2$  [6, 9]. Ces caractéristiques sont plus que suffisantes pour les applications considérées dans cette thèse où les intensités nécessaires sont de  $10^{14}$  à  $10^{15} \text{ W / cm}^2$ .

Cette thèse illustre deux volets de la recherche dans le domaine de la physique ultrarapide en champs laser intenses.

Les chapitres théoriques II et III représentent le premier volet et concernent l'émission et la caractérisation d'impulsions lumineuses attosecondes ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) en utilisant l'ionisation d'atomes en champ intense.

Dans le chapitre II, j'explore les possibilités de l'émission d'harmoniques lointains pour obtenir des impulsions lumineuses subfemtosecondes. J'y présente la génération d'harmoniques lointains puis plusieurs méthodes pour confiner temporellement l'émission d'harmoniques lointains à des durées très courtes.

Générer des impulsions ultracourtes est de peu d'intérêt si l'on ne sait pas les caractériser et aucune technique ne permettait de mesurer des impulsions subfemtosecondes. Le chapitre III présente deux nouvelles techniques utilisables pour caractériser les impulsions harmoniques lointaines. L'une de ces techniques a une résolution subfemtoseconde.

Le second volet, expérimental, est regroupé dans les chapitres IV et V et concerne l'ionisation de molécules en champ intense.

Dans le chapitre IV, je présente une expérience où nous avons montré qu'il est possible d'utiliser l'ionisation en champ intense pour faire l'image d'un paquet d'ondes vibrationnelles lors de la dissociation de la molécule d'iode. Utiliser un champ intense ultracourt pour ioniser les molécules nous a permis d'ajouter une résolution temporelle à la technique d'imagerie par explosion Coulombienne et de suivre en temps réel la dissociation de cette molécule.

Dans le chapitre V, nous avons utilisé cette technique d'imagerie pour étudier l'ionisation d'ions moléculaires en champ intense. Nous avons ainsi pu montrer que le taux

d'ionisation de l'ion  $I^{2+}$ -I passe par un maximum très prononcé autour d'une distance internucléaire critique lorsque le champ intense utilisé a une composante non nulle le long de l'axe internucléaire. Dans le domaine de distance internucléaires étudiées, ce taux d'ionisation est essentiellement indépendant de la distance internucléaire lorsque le laser intense est polarisé perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Le chapitre VI conclut cette thèse en résumant les principaux résultats obtenus et leurs implications.

## CHAPITRE 2

# GÉNÉRATION D'HARMONIQUES LOINTAINS

*In this chapter, we present the mechanism of the high harmonic generation process and some techniques to squeeze the duration of the high harmonic emission. Two techniques, based on a control of the strong field atomic ionization, lead to pulses with a typical duration of one optical period of the fundamental. A third method, based on a control of the ellipticity state of the fundamental pulse, allows us to squeeze the high-harmonic pulse to a sub-femtosecond duration.*

### 1/ Introduction.

Le développement de sources femtosecondes a connu récemment de grands succès et il est maintenant possible de générer des impulsions femtosecondes depuis le domaine des Tera Hertz [10, 11] jusqu'à l'UV. Les harmoniques lointains émis lorsqu'une impulsion laser intense se propage dans un gaz d'atomes [12, 13], repoussent les limites de ces

impulsions jusqu'au domaine des rayons X-mous. Cette source a l'avantage supplémentaire d'être cohérente.

La génération d'harmoniques lointains [14] est caractérisée par une efficacité de conversion faible (l'énergie contenue dans un harmonique est typiquement  $10^{-6}$  fois plus faible que l'énergie du fondamental [15]) mais quasi-constante pour toutes les fréquences harmoniques impaires de la fréquence du laser fondamental comprise dans un domaine de longueurs d'ondes très large nommé "Plateau". Ce plateau est une signature du caractère non perturbatif de l'interaction laser-atome lors de la génération d'harmoniques lointains. Au-delà du plateau, l'efficacité d'émission décroît très rapidement pour s'annuler au-dessus d'une fréquence de coupure. La fréquence de coupure dépend de la nature des atomes irradiés, de la longueur d'onde du fondamental et de l'intensité maximale à laquelle les atomes sont soumis.

Les modèles présentés dans ce chapitre pour expliquer et contrôler la génération d'harmoniques lointains sont valables dans le domaine dit "semi-classique" appelé également domaine "d'ionisation par effet tunnel". C'est non seulement le domaine où la génération d'harmoniques lointains peut être comprise à l'aide de concepts simples mais aussi celui qui permet d'obtenir les longueurs d'ondes les plus courtes.

Les modèles qui rendent compte de la génération d'harmoniques lointains dans ce domaine reposent sur des propriétés générales de l'interaction atomes-laser intense qui sont présentées dans le chapitre "II./2. Ionisation d'atomes en champ laser intense". A partir de ces propriétés, plusieurs modèles sont présentés en mettant l'accent sur le modèle semi classique qui est le plus transparent et qui est en accord avec les modèles quantiques plus complets. Suite à cette description des fondements et propriétés de la génération d'harmoniques lointains, je présente plusieurs techniques utilisables pour confiner cette émission d'harmoniques lointains à des durées très courtes.

## 2/ Ionisation d'atomes en champ laser intense.

### 2. a. Ionisation par effet tunnel.

Lorsqu'un atome est plongé dans un champ laser intense, l'énergie d'interaction champ-matière peut être de l'ordre de grandeur des énergies d'interaction entre les électrons et le noyau, voire supérieure. Dans ces conditions, les approximations standards considérant le champ comme une perturbation ne sont plus appropriées et de nouveaux modèles ont été développés. Ces modèles, décrivant l'ionisation d'atomes en champs intenses, reposent sur des processus non-linéaires, correspondant donc à l'absorption de plusieurs photons. Par conséquent, leur première condition de validité est:

$$\hbar\omega \ll I_p$$

avec  $I_p$  potentiel d'ionisation de l'atome et  $\hbar\omega$  énergie d'un photon du champ intense considéré.

Le paramètre de Keldysh [16]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2 m \omega^2}} \quad (2.1)$$

(avec  $E_{\max}$  amplitude maximale du champ électrique,  $m$  masse d'un électron et  $q$  charge d'un électron) également nommé "paramètre d'adiabaticité", définit la séparation entre le domaine dit "d'ionisation multiphotonique" et le "domaine d'ionisation par effet tunnel" (Table 2.1). Le quotient entre le potentiel d'ionisation et l'énergie maximale d'un électron libre oscillant dans le champ est donné par le carré du paramètre de Keldysh:

$$\gamma^2 = \frac{I_p}{2U_p}$$

où:

$$U_p = \frac{q^2 E_{\max}^2}{4 m \omega^2} \quad (2. 2)$$

est l'énergie pondéromotive.

Le domaine d'ionisation par effet tunnel est celui où l'énergie pondéromotive, associée au caractère ondulatoire du champ, est supérieure à  $I_p$  (soit  $\gamma^2 \ll 1$ ). Dans ce domaine, le taux d'ionisation est indépendant de la longueur d'onde du champ et varie exponentiellement avec l'amplitude du champ. Dans le domaine où  $\gamma^2 \gg 1$ , dit "d'ionisation multiphotonique", le taux d'ionisation dépend de l'énergie des photons et est proportionnel à une puissance de l'intensité,  $I$ , du champ:

$$W \sim \sigma^{(k)}(\omega) \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^k$$

Le domaine "d'ionisation par effet tunnel" est celui que nous allons considérer par la suite. C'est le domaine où l'émission d'harmoniques peut se comprendre par des concepts semi-classiques simples [21] et où les harmoniques émis ont les ordres les plus grands (l'ordre d'un harmonique est le rapport entre la fréquence de l'harmonique considéré et celle du fondamental).

Energie des photons	3 eV 400 nm 25 000 cm <sup>-1</sup>	2 eV 600 nm 16 666 cm <sup>-1</sup>	1.5 eV 800 nm 12 500 cm <sup>-1</sup>	1.2 eV 1 μm 10 000 cm <sup>-1</sup>	0.12 eV (10 μm) 1 000 cm <sup>-1</sup>
Intensité où γ <sup>2</sup> = 1 pour I <sub>p</sub> = 10 eV	3.1 10 <sup>14</sup> (W / cm <sup>2</sup> )	1.4 10 <sup>14</sup> (W / cm <sup>2</sup> )	7.8 10 <sup>13</sup> (W / cm <sup>2</sup> )	5.0 10 <sup>13</sup> (W / cm <sup>2</sup> )	5.0 10 <sup>11</sup> (W / cm <sup>2</sup> )

Table 2.1 : Intensités limitant les domaines dits “d’ionisation par effet tunnel” et “d’ionisation multiphotonique” pour un potentiel d’ionisation de 10 eV. L’intensité limite est directement proportionnelle au potentiel d’ionisation de l’atome.

Parmi les différents modèles développés pour rendre compte de l’ionisation par effet tunnel, le modèle de Ammosov, Delone et Krainov (ADK) [17] donne généralement les meilleurs résultats [19]. Ce modèle est une généralisation de l’ionisation par effet tunnel dans un champ statique et est valable quand la condition d’adiabaticité  $\hbar\omega \ll I_p$  est satisfaite. Dans un champ statique  $\mathcal{E}$  (inférieur à l’unité atomique de champ,  $\mathcal{E}_a$ ) le taux d’ionisation d’un atome hydrogénoïde dans son état fondamental est [53]:

$$W_{dc}(s^{-1}) = 4 \omega_a \left( \frac{I_p}{I_p^H} \right)^{5/2} \frac{\mathcal{E}_a}{\mathcal{E}} \exp \left( -\frac{2}{3} \left( \frac{I_p}{I_p^H} \right)^{3/2} \frac{\mathcal{E}_a}{\mathcal{E}} \right) \quad (2.3)$$

avec  $I_p$  et  $I_p^H$  potentiels d’ionisation de l’atome et de l’hydrogène,  $\omega_a = 4.13 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (unité atomique de fréquence) et  $\mathcal{E}_a = 5.142 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$  (unité atomique de champ).

Ammosov *et al* ont généralisé ce modèle aux cas d’atomes (ou d’ions) plus complexes [53]. Ces atomes sont caractérisés par:



- $I_p$  : potentiel d'ionisation de l'atome dans l'état de départ défini par  $n$  (nombre quantique principal),  $l$  (nombre quantique azimutal) et  $m$  (nombre quantique magnétique).
- $Z$  (charge finale de l'ion).
- $n^* = Z \sqrt{I_p^H / I_p}$  (nombre quantique principal effectif).
- $l^*$  (moment cinétique orbital effectif), avec  $l^* = 0$  si  $l \ll n$  et  $l^* = n^* - 1$  dans les autres cas.

Pour un champ laser polarisé circulairement, d'amplitude  $\mathcal{E}(t)$ , le taux d'ionisation est:

$$W_{\text{circ}}(s^{-1}) = \omega_s |C_{n^* l^*}|^2 G_{l m} \left( \frac{4\omega_s}{\omega_t} \right)^{2n^* - m - 1} \exp \left( - \frac{4\omega_s}{3\omega_t} \right) \quad (2.4)$$

en notant:

$$\omega_s (s^{-1}) = \frac{I_p}{\hbar}$$

$$\omega_t (s^{-1}) = \frac{q\mathcal{E}(t)}{\sqrt{2mI_p}}$$

$$G_{l m} = \frac{(l + |m|)! (2l + 1)}{|m|! (l - |m|)!} 2^{-|m|}$$

$$|C_{n^* l^*}|^2 = \frac{2^{2n^*}}{n^* \Gamma(n^* + l^* + 1) \Gamma(n^* - l^*)}$$

$$\text{ou encore: } |C_{n^* l^*}|^2 \sim \frac{\left(\frac{2e}{n^*}\right)^{2n^*}}{2\pi n^*} \text{ pour } l^* \ll n^* \text{ et}$$

$$|C_{n^* l^*}|^2 \sim \left(\frac{4e}{n^{*2} - l^{*2}}\right)^{n^*} \left(\frac{n^* + l^*}{n^* - l^*}\right)^{l^* + 1/2} \frac{1}{2\pi n^*} \text{ pour } l^* \leq n^*.$$

Pour un champ électrique alternatif polarisé linéairement, une moyenne sur une période optique transforme le taux d'ionisation en:

$$W_{\text{lin}} (s^{-1}) = \left( \frac{3 \omega_t}{2 \pi \omega_s} \right)^{1/2} W_{\text{circ}} (s^{-1}) \quad (2. 5)$$

En toute rigueur les expressions ADK sont valables pour un champ subatomique:

$$\mathcal{E}(t) \ll \frac{\mathcal{E}_a Z^3}{16 n^{*4}}$$

( $\mathcal{E}_a = 5.142 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$  est l'unité atomique de champ) et pour  $n^* \gg 1$ . Toutefois ces expressions donnent aussi de bons résultats pour  $n^* \sim 1$  [19].

La figure 2.1 présente les probabilités d'ionisation des gaz rares en champ laser intense obtenue à partir des formules (2. 4) et (2. 5). Ces probabilités sont représentées en fonction de l'intensité  $I$  (flux d'énergie par unité de surface et de temps) du champ laser liée à la valeur moyenne du carré du champ  $\langle \mathcal{E}^2 \rangle$  par la relation:

$$I = \epsilon_0 c \langle \mathcal{E}^2 \rangle = \frac{\langle \mathcal{E}^2 \rangle}{Z_0}$$

où  $Z_0$  est l'impédance du vide:

$$Z_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c} = 377 \text{ Ohm}$$

Pour un champ laser polarisé linéairement on a:

$$I = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{\text{max}}^2}{Z_0} \quad (2. 6)$$

et pour un champ d'ellipticité  $\epsilon$ :

$$I = \frac{1 + \epsilon^2}{2} \frac{\mathcal{E}_{\text{max}}^2}{Z_0} \quad (2. 7)$$

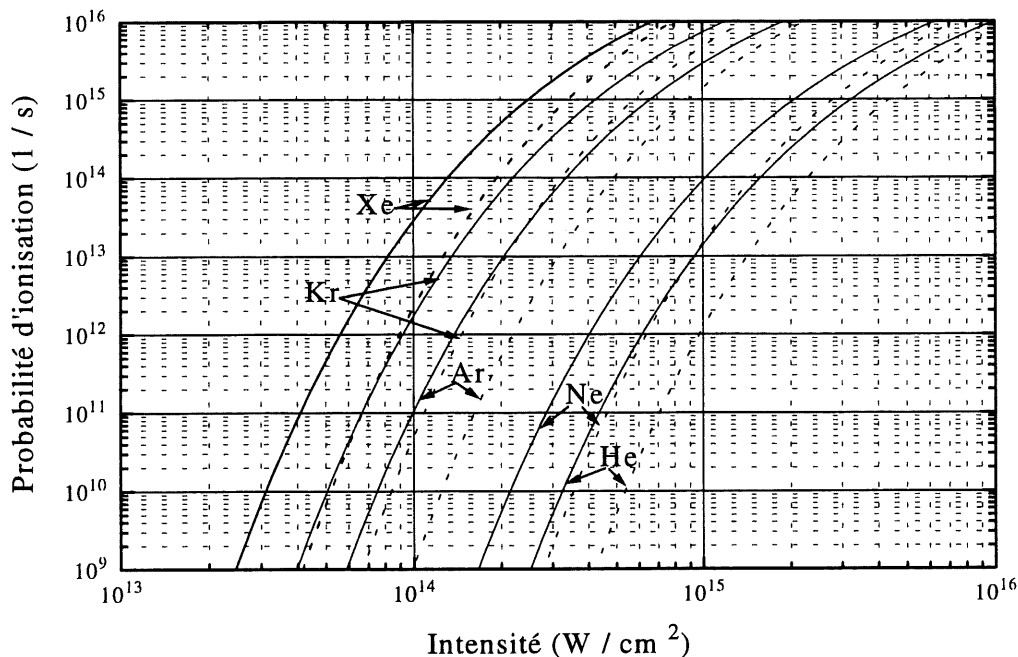


Figure 2.1 : Probabilité d'ionisation par effet tunnel des gaz rares dans un champ alternatif polarisé linéairement (traits pleins) et dans un champ polarisé circulairement (pointillés).

Pour des champs proches du champ atomique un autre phénomène apparaît : l'ionisation par suppression de la barrière Coulombienne. En effet, quand l'énergie de l'état initial devient supérieure au maximum de la barrière de potentiel, l'électron peut directement accéder au continuum. Ce modèle est à effet de seuil et suppose que la probabilité d'ionisation est nulle tant que la barrière n'est pas supprimée et prend la valeur 1 dès que la barrière est suffisamment abaissée. Ce modèle rend bien compte des intensités d'apparition des ions mais son caractère binaire le rend difficile à utiliser pour des prédictions quantitatives.

## 2. b. Electron libre dans un champ oscillant.

Lorsque l'électron accède au continuum, il est accéléré par le champ électrique. Dans le domaine semi-classique, cette force impose le mouvement de l'électron et l'attraction du noyau peut souvent être négligée. En première approximation, on peut considérer l'électron comme une particule classique libérée sans vitesse initiale à  $t_0$  (moment de l'ionisation) [21, 22].

Dans le cadre de l'approximation de l'enveloppe lentement variable, le champ électrique d'une onde plane s'écrit:

$$\vec{E}(t) = E_0(t) \{ \cos(\omega t + \varphi) \vec{x} + \varepsilon \sin(\omega t + \varphi) \vec{y} \} \quad (2. 8)$$

où  $\varepsilon$  représente l'ellipticité du champ ( $\varepsilon = 1$  pour un champ polarisé circulairement).

Dans ce champ, pour tout  $t \geq t_0$ , la vitesse de l'électron est:

$$\begin{aligned} \vec{V}(t) = & \frac{q}{m \omega} \{ E_0(t) \sin(\omega t + \varphi) - E_0(t_0) \sin(\omega t_0 + \varphi) \} \vec{x} \\ & - \frac{q \varepsilon}{m \omega} \{ E_0(t) \cos(\omega t + \varphi) - E_0(t_0) \cos(\omega t_0 + \varphi) \} \vec{y} \end{aligned} \quad (2. 9)$$

Les termes en  $\omega t$  correspondent au mouvement d'oscillation de l'électron dans le champ et les termes constants (en  $\omega t_0$ ) correspondent au mouvement dit "de dérive".

Les coordonnées de l'électron par rapport au noyau supposé fixe sont les suivantes:

$$\begin{aligned} x(t) = & - \frac{q}{m \omega^2} \{ E_0(t) \cos(\omega t + \varphi) - E_0(t_0) \cos(\omega t_0 + \varphi) \} \\ & - \frac{q E_0(t_0)}{m \omega} (t - t_0) \sin(\omega t_0 + \varphi) \\ y(t) = & - \frac{q \varepsilon}{m \omega^2} \{ E_0(t) \sin(\omega t + \varphi) - E_0(t_0) \sin(\omega t_0 + \varphi) \} \end{aligned} \quad (2. 10)$$

$$+ \frac{q \varepsilon \mathcal{E}_0(t_0)}{m \omega} (t - t_0) \cos(\omega t_0 + \varphi) \quad (2.11)$$

Ce modèle quasi-classique décrivant le mouvement de l'électron dans un champ intense permet de mettre en évidence plusieurs phénomènes importants.

Tout d'abord, l'électron évolue à proximité du noyau d'où il provient pendant quelques périodes optiques tout en accumulant de l'énergie. Dans un champ polarisé linéairement l'électron peut revenir en son point de départ avec une énergie cinétique non nulle. Ceci permet à l'électron et au noyau (supposé immobile) d'interagir et donne lieu à la génération d'harmoniques lointains (développée dans le prochain chapitre), à l'ionisation secondaire par impact, etc.

Lorsque l'électron n'interagit pas avec le noyau d'où il provient, sa vitesse (2. 9) est définie par les conditions initiales ( $x(t_0) = 0$ ,  $y(t_0) = 0$ ,  $\vec{V}(t_0) = \vec{0}$ ) et l'on peut, parfois, déduire la valeur du champ à  $t_0$  en mesurant la vitesse de l'électron. Par exemple, lorsque l'interaction électron-champ électrique cesse (soit parce que l'électron quitte le volume où le champ règne soit parce que le champ électrique est ultracourt et s'annule rapidement), l'électron conserve son énergie de dérive [22] caractéristique de la valeur du champ électrique à  $t_0$ . Eventuellement, il peut aussi acquérir une énergie pondéromotive supplémentaire si le champ n'est pas assimilable à une onde plane [23]. Ces énergies ont été mesurées [22, 24] et correspondent bien aux énergies électroniques prédites par le mouvement classique de l'électron dans le champ intense. La mesure de l'énergie cinétique des électrons est aussi à la base de la caméra à balayage de fente à résolution sub-femtoseconde (développée dans le chapitre III/ 4).

Le champ intense dans lequel l'électron évolue n'est jamais une onde plane parfaite ; en particulier, un faisceau laser intense présente toujours des variations d'intensité le long de son profil spatial. La validité de l'approximation d'onde plane pour le champ électrique

(dit aussi champ défecteur) dépend par conséquent de la durée de ce champ, de la vitesse de l'électron et des dimensions du champ défecteur.

Dans le cadre de l'approximation des *impulsions longues*, le champ défecteur dure suffisamment longtemps pour que l'électron quitte le volume où règne ce champ sans que les caractéristiques temporelles du champ changent. Dans ce cas, les potentiels sont conservatifs et l'énergie totale de l'électron se conserve [23]. Au mouvement d'oscillation de l'électron dans le champ est associé une énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{q^2 E_{\max}^2}{m \omega^2} (\sin^2 (\omega t + \varphi) + \epsilon^2 \cos^2 (\omega t + \varphi))$$

Cette énergie cinétique moyennée sur une période optique du champ donne :

$$\langle E_c \rangle = U_p (1 + \epsilon^2)$$

où  $U_p$  est l'énergie pondéromotive (2. 2). En raison de la dépendance spatiale de  $\mathcal{E}_0$ , cette énergie pondéromotive varie spatialement et  $U_p(R_0) (1 + \epsilon^2)$  représente une énergie potentielle moyenne associée à la position  $R_0$  [23]. Dans ce potentiel l'électron est accéléré par la force pondéromotive  $\vec{F} = - \vec{\nabla} (U_p)$  qui l'entraîne vers les zones de bas champ. Lorsque l'électron est accéléré de  $R_0$  vers une position où le champ est nul, il acquiert donc une énergie cinétique supplémentaire égale à l'énergie pondéromotive caractéristique de la position d'où l'électron provient:

$$E_c = - \int_{R_0}^{\infty} \vec{\nabla} (U_p) dr = U_p(R_0)$$

Dans la limite des *impulsions longues*, un électron éjecté à  $t_0$ , en  $R_0$  et avec une énergie cinétique initiale  $E_{c0}$  est détecté avec l'énergie  $E_{c0} + U_p (R_0)$ . Le potentiel d'ionisation d'un atome,  $I_p$ , dans un champ à haute fréquence est aussi déplacé par  $U_p(R_0)$  ; en effet, pour se séparer du noyau l'électron doit acquérir non seulement l'énergie suffisante pour compenser l'attraction du noyau ( $I_p$ ) mais aussi l'énergie nécessaire pour évoluer dans le champ.

La parfaite compensation de l'augmentation du potentiel d'ionisation et du gain de l'énergie pondéromotive lorsque l'électron quitte le champ est bien visible dans les expériences d'ATI (ionisation au-dessus du seuil) obtenues avec des impulsions longues haute fréquence. Dans ces expériences, les électrons sont détectés avec des énergies  $E_n$ , séparées par l'énergie d'un photon  $E_n = n \hbar \omega - I_p = n \hbar \omega - (I_p + U_p(R_0)) + U_p(R_0)$  et où les canaux correspondant à l'absorption du nombre minimal,  $n_0 = I_p / \hbar \omega$ , de photons disparaissent quand  $U_p$  augmente avec l'intensité [26].

Dans la limite des *impulsions courtes* l'électron est confiné dans un volume où le champ est uniforme et la force pondéromotive travaille pendant trop peu de temps pour transférer de l'énergie à l'électron. De plus, le gradient d'intensité étant perpendiculaire au plan dans lequel a lieu le mouvement de l'électron<sup>1</sup>, le travail de la force pondéromotive est nul ( $\vec{F} \cdot \vec{V} = 0$ ). Dans ce cas, l'énergie d'oscillation associée à une position donnée varie avec le temps et  $U_p$  n'est pas un potentiel conservatif. L'énergie d'oscillation de l'électron est radiativement restituée au champ (diffusion Thomson stimulée) [23]. A l'opposé, l'énergie,  $E_d$ , correspondant au mouvement de dérive de l'électron est conservée. Cette énergie ne dépend que de l'amplitude du champ déflecteur à l'instant où l'électron est libéré.

Ces propriétés de l'ionisation d'atomes en champ laser intense permettent d'expliquer, dans la limite semi-classique, la génération d'harmoniques lointains développée dans le chapitre suivant. La mesure de la vitesse des électrons libérés dans un champ intense est à la base d'une technique de mesure permettant de mesurer des impulsions subfemtosecondes (présentée dans le chapitre III).

---

<sup>1</sup> Le mouvement de l'électron est principalement dû au champ électrique intense orthogonal à l'axe de propagation du laser et a donc lieu dans un plan perpendiculaire à cet axe. Lorsque l'impulsion est ultracourte, le gradient d'intensité est important le long de l'axe de propagation du laser. L'accélération pondéromotive est perpendiculaire au plan où le mouvement principal a lieu et le travail de cette force est nul.

### 3. Modélisation de la génération d'harmoniques lointains.

#### 3. a/ Modèle semi-classique.

Dans la limite semi-classique,  $\hbar\omega \ll I_p \ll U_p$ , les caractéristiques principales de la génération d'harmoniques lointains sont bien reproduites par un modèle semi-classique. [21, 27]. Ce modèle, basé sur la réponse d'un atome seul soumis à un champ laser intense (le champ fondamental) explique la génération d'harmoniques lointains grâce à trois étapes successives dont deux sont quantiques et une classique. Ces trois étapes, illustrées par la figure 2.2 sont :

- i/ ionisation de l'atome par effet tunnel.
- ii/ accélération de l'électron libre par le champ.
- iii/ recombinaison radiative de l'électron et du noyau.

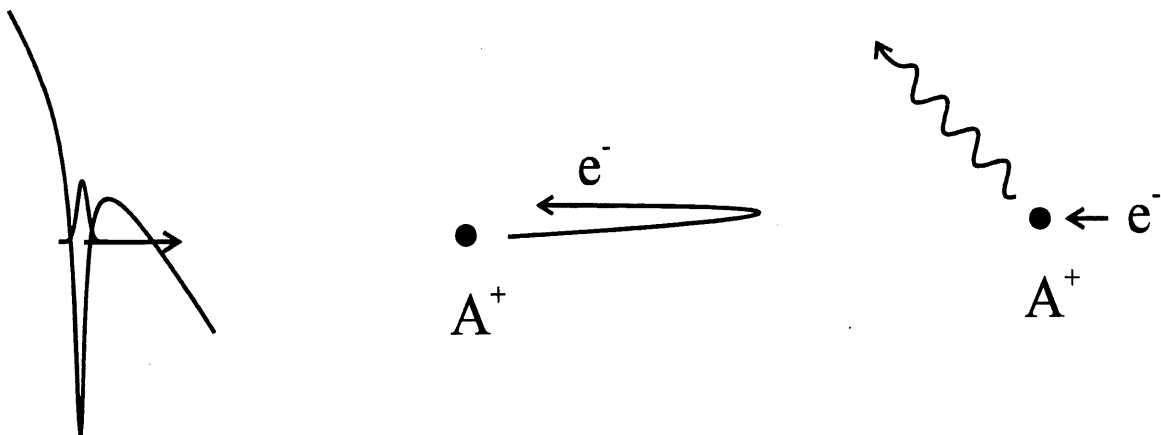


Figure 2.2 : Les trois étapes de la génération d'harmoniques lointains : i/ ionisation, ii/ gain d'énergie, iii/ recombinaison radiative.



*i/ ionisation par effet tunnel.*

Selon la théorie ADK [17] la probabilité d'ionisation par effet tunnel est maximale chaque fois que l'amplitude du champ électrique est maximale. Pour un champ polarisé linéairement, la probabilité d'ionisation présente donc une série de maxima séparés temporellement par une demi-période optique du fondamental.

*ii/ Accélération de l'électron.*

Suite à l'ionisation par effet tunnel, le modèle semi-classique [21] considère que l'électron est libéré sans vitesse initiale dans le champ intense qui impose son mouvement (l'attraction du noyau est négligée). Le mouvement de l'électron dans le champ intense dépend de l'instant,  $t_0$ , où il est libéré. Pour un champ polarisé linéairement,  $\mathcal{E}_0 \cos(\omega t)$ , l'électron ne repasse en  $x = 0$  (position du noyau) que lorsque la phase initiale  $\omega t_0$ , est telle que:

$$-\pi \leq \omega t_0 \leq -\pi / 2 \quad (2. 12)$$

ou

$$0 \leq \omega t_0 \leq \pi / 2 \quad (2. 13)$$

La figure 2.3 représente des trajectoires électroniques pour plusieurs instants de naissance et illustre que certains électrons sont ramenés à proximité de l'ion. L'énergie cinétique de l'électron lors de son retour à proximité du noyau ( $x = 0$ ), représentée dans la figure 2.4, est maximale pour  $\omega t_0 \sim 18^\circ$ . Cette énergie, égale à  $3.17 U_p$ , détermine l'énergie maximale qui peut être libérée lors de l'interaction noyau-électron.

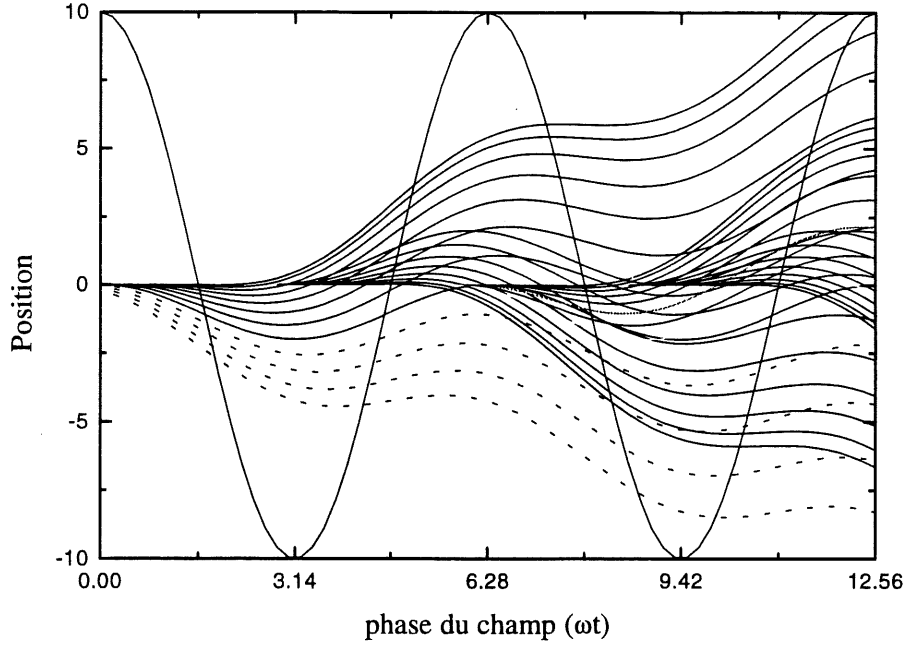


Figure 2.3 : Trajectoire d'un électron soumis à un champ électrique  $\mathcal{E}_0 \cos(\omega t)$ , libéré dans ce champ, sans vitesse initiale à différents instants  $t_0$ . Pour les instants d'ionisation où la phase ne vérifie pas les conditions (2. 12) et (2. 13), l'électron ne revient pas à proximité du noyau (courbes pointillées).

### iii/ Recombinaison radiative.

D'après la troisième hypothèse du modèle semi classique, l'électron ne peut interagir avec le noyau qu'en  $x = 0$ . Lors de son passage en  $x = 0$ , l'électron a une probabilité non nulle de se recombiner radiativement avec le noyau. Une transition électronique d'un niveau du continuum d'énergie  $U_e$  vers le niveau fondamental entraîne l'émission d'un photon d'énergie  $U_e + I_p$ . Puisque  $U_e = 3.17 U_p$  est l'énergie maximale que peut avoir l'électron lorsqu'il passe à proximité de l'ion (Fig. 2.4), l'énergie maximale des photons

émis est  $I_p + 3.17 U_p$ . Cette valeur de la fréquence de coupure<sup>1</sup> coïncide bien avec la fréquence de coupure:

$$h \nu_c = I_p + 3.17 U_p \quad (2. 14)$$

observée dans les expériences de génération d'harmoniques lointains.

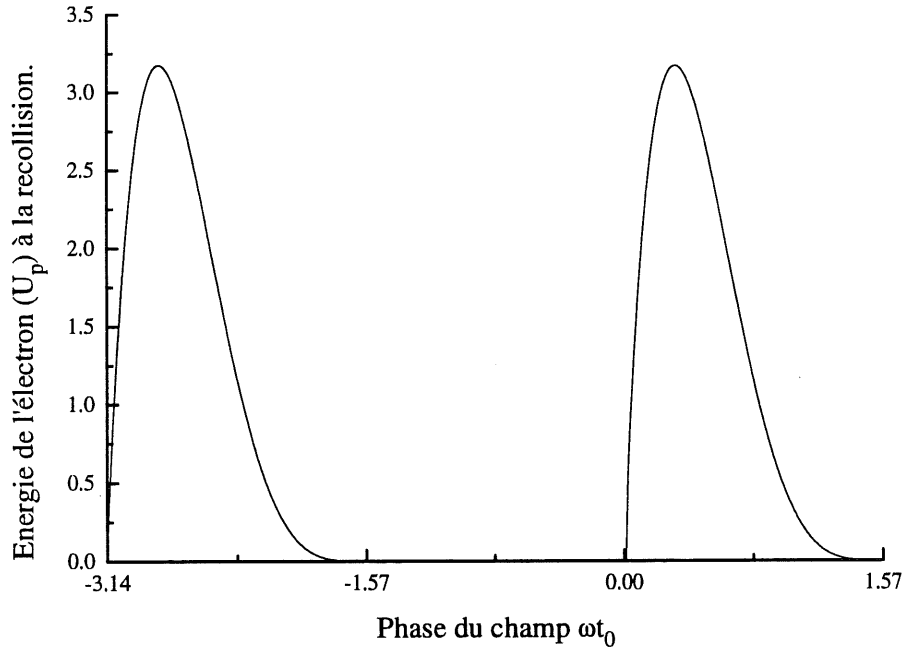


Figure 2.4: *Energie cinétique de l'électron (unité  $U_p$ ) au moment de la recollision électron-noyau en fonction de la phase,  $\omega t_0$ , à laquelle l'électron est libéré dans le champ.*

Lors de la recombinaison radiative, la transition a lieu depuis un état d'énergie donnée vers le niveau fondamental. L'énergie du photon émis est donc fixée.

<sup>1</sup> Pour calculer la fréquence de coupure il faut considérer l'énergie pondérative,  $U_p$ , au moment de l'ionisation. Lorsque la probabilité d'ionisation est très grande, cette valeur est inférieure à la valeur maximale de l'énergie pondérative.

La phase de la radiation émise est aussi fixée [28]. En effet, la transition radiative a lieu entre un état du continuum vers l'état fondamental et la phase de la fonction d'onde de l'électron libre est liée à celle de la fonction d'onde dans l'état fondamental. La valeur de la phase de la fonction d'onde dans le continuum dépend du champ fondamental et de la phase de la fonction d'onde de l'état fondamental (d'où l'électron est initialement issu). A l'opposé, la phase de la radiation émise ne dépend pas de la phase de la fonction d'onde dans l'état fondamental mais est uniquement déterminée par le champ fondamental. En effet, la transition finale a lieu vers le même état que celui de départ et changer la phase de la fonction d'onde initiale ne modifie pas la phase de la radiation émise [29]<sup>1</sup>. La phase de la radiation émise étant liée à la phase du fondamental<sup>2</sup> l'émission se fait de manière cohérente.

Si les caractéristiques du fondamental ne changent pas et que la déplétion de la population atomique dans l'état fondamental est négligeable, l'émission de photons se reproduit à chaque fois que le champ fondamental est suffisamment intense pour qu'un électron ait une probabilité non négligeable de s'échapper du potentiel du noyau soit toutes les demies périodes optiques du champ fondamental lorsque le champ fondamental est proche de son maximum. La périodicité de ce processus cohérent implique que les différentes fréquences émises sont réabsorbées sauf si elles sont des multiples entiers impairs de la fréquence du fondamental<sup>3</sup>:

---

<sup>1</sup> La transition a lieu entre les fonctions d'ondes  $|\varphi_0\rangle$  et  $|\varphi_f\rangle$  dont la phase est proportionnelle à celle de  $|\varphi_0\rangle$  à l'instant d'ionisation. Changer la phase de la fonction d'onde initiale ( $|\varphi'_0\rangle = e^{i\theta} |\varphi_0\rangle$ ) change la phase de la fonction d'onde finale par le même facteur ( $|\varphi'_f\rangle = e^{i\theta} |\varphi_f\rangle$ ) mais le moment dipolaire, qui définit les caractéristiques de la transition ne change pas:

$$d = \int \varphi_f^* \times \varphi_0 = \int e^{-i\theta} \varphi_f^* \times \varphi_0 e^{i\theta} = \int \varphi_f^* \times \varphi_0$$

<sup>2</sup> Cette phase ne dépend pas uniquement de la phase du fondamental mais aussi du potentiel d'ionisation de l'atome considéré et de l'amplitude maximale du champ. Toutefois lorsque ces paramètres sont connus (ou sont les mêmes pour tous les atomes mis en jeu) la phase des harmoniques émis est directement imposée par la phase du fondamental.

<sup>3</sup> La transformée de Fourier d'un peigne de Dirac est un peigne de Dirac. Lorsqu'une impulsion lumineuse ayant un spectre donné est émise périodiquement pour un temps infini (peigne de Dirac dans le temps), le spectre total émis est égal au produit de convolution du spectre d'une impulsion lumineuse par la

$$\omega_q = q \omega_0 = (2n + 1) \omega_0 \quad (2. 15)$$

Bien que la fonction d'onde dans l'état fondamental ne soit pas en général Gaussienne, il est commode de l'approximer par une Gaussienne. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une expression analytique pour le moment dipolaire:

$$d(t) = \langle \psi(t) | e x | \psi(t) \rangle$$

où  $|\psi(t)\rangle$  est la fonction d'onde électronique et d'en déduire le spectre des harmoniques émis.

En notant:

$t_b$ , instant où l'électron est libéré dans le champ

$t$ , instant où l'électron repasse en  $x = 0$

$v(t)$ , vitesse de l'électron à  $t$

$P_i(t)$ , taux d'ionisation de l'atome à  $t$  (calculé avec la formule ADK (2. 5))

$|\psi_g(t)\rangle = \sqrt{1 - P_i(t)} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp\left( - \frac{\alpha}{2} r^2 \right)$ , fonction d'onde dans l'état fondamental

$\vec{p}(t)$ , quantité de mouvement classique de l'électron dans le champ intense

$S(t, t_b) = \frac{1}{\hbar} \int_{t_b}^t \left( \frac{\vec{p}^2(t)}{2m} + I_p \right) dt$ , l'action classique [29]

$|\psi_c(t)\rangle = A(t) \exp\left( i \frac{\vec{p}(t) \cdot \vec{x}}{\hbar} \right) \exp(-i S(t))$ , fonction d'onde<sup>1</sup> de l'électron dans le

continuum lors de son passage en  $x \sim 0$ .

---

transformée de Fourier du peigne de Dirac. Ici une impulsion de spectre large est émise toute les demies périodes optiques du fondamental. Le spectre résultant est donc constitué d'une suite de raies séparées par un intervalle de fréquence égal à deux fois la fréquence du fondamental.

<sup>1</sup> Le carré de l'amplitude de  $|\psi_c(t)\rangle$  peut être approximé par:

$$A^2(t, t_b) = \frac{dP_i(t)}{dt} \bigg|_{t=t_b} \frac{1}{\pi R_s^2 (t - t_b)^2} \frac{1}{|v(t)|}$$

On obtient:

$$d(t) = \sqrt{1 - P_i(t)} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \frac{2 \pi p(t)}{\alpha^2 \hbar} A(t) \exp\left( - \frac{p^2(t)}{2 \alpha \hbar^2} \right) \sin(S(t)) \quad (2.16)$$

Le taux d'émission d'harmoniques lointains s'obtient alors en faisant le carré de la transformée de Fourier de la dérivée seconde du moment dipolaire<sup>1</sup>.

Ce modèle semi-classique reproduit bien les caractéristiques principales de l'émission d'harmoniques lointains: l'efficacité de l'émission décroît rapidement pour les harmoniques d'ordres peu élevés, puis présente un plateau où le taux d'émission est quasi-constant quel que soit l'ordre de l'harmonique considéré et finalement décroît très rapidement pour s'annuler pour des fréquences supérieures à la fréquence de coupure.

D'autres propriétés de la génération d'harmoniques lointains découlent de ce modèle:

- i/ L'énergie pondéromotrice est d'autant plus grande que la fréquence du fondamental est courte. Les harmoniques obtenus sont d'un ordre d'autant plus élevé que la longueur d'onde du champ fondamental est grande.
- ii/ L'efficacité de la génération d'harmoniques lointains décroît avec l'utilisation d'un fondamental de grande longueur d'onde [15].

---

où  $\left. \frac{dP_i(t)}{dt} \right|_{t=t_b}$  représente la probabilité de libération d'un électron dans le continuum (vitesse d'ionisation) autour de l'instant  $t = t_b$ ,  $\pi R_s^2 (t-t_b)^2$  est l'extension transverse de la fonction d'onde lors du passage de l'électron en  $x = 0$  à l'instant  $t$  ( $R_s \sim 7 \text{ Å/ps}$ ) et  $\frac{1}{|v(t)|}$  est l'extension de la fonction d'onde le long de l'axe principal de la trajectoire obtenue en considérant la relation d'incertitude d'Heisenberg.

<sup>1</sup> Pour une fréquence harmonique donnée,  $\omega_q$ , il est aussi possible de calculer la transformée de Fourier du moment dipolaire puis de la multiplier par  $\omega_q^2$ . Les deux techniques fournissent des résultats similaires [30] bien qu'en général le bruit de fond est réduit en utilisant la dérivée seconde du moment dipolaire.

iii/ La fréquence de coupure (2. 14) est d'autant plus grande que l'atome utilisé a un potentiel d'ionisation élevé.

iiii/ L'efficacité de conversion croît avec la polarisabilité de l'atome utilisé [31].

Certaines autres propriétés importantes sont reliées à des effets collectifs. En effet, les harmoniques sont générées par plusieurs atomes simultanément et c'est l'addition cohérente de la radiation émise par chacun des atomes qui constitue le signal détecté. Dans un cas idéal où tous les atomes émettent en phase, l'intensité d'un harmonique est donc proportionnelle au carré du nombre d'atomes impliqués dans l'émission et donc proportionnelle au carré de la pression du gaz d'atome utilisé [31]. Ce cas idéal est souvent proche de la réalité mais s'éloigne des observations expérimentales lorsque des effets de propagation deviennent importants: dispersion induite par les électrons libres, défocalisation du faisceau fondamental [31].

Ce modèle semi-classique de la génération d'harmoniques lointains prévoit bien les caractéristiques qualitatives de la génération d'harmoniques lointains. Les caractéristiques quantitatives ne sont valides qu'à un ordre de grandeur près. Plusieurs traitements quantiques ont également été développés et sont présentés dans le prochain chapitre.

### 3. b/ Approche quantique de la génération d'harmoniques lointains.

Un traitement quantique exact permettant de décrire complètement la génération d'harmoniques lointains nécessiterait de résoudre l'équation de Schrödinger tridimensionnelle, dépendante du temps, non perturbative et pouvant prendre en compte l'évolution de plusieurs électrons. Dans le cas général, cette résolution demande des moyens informatiques encore inaccessibles. Par contre, dans le cas où un seul électron est actif (ou dans l'approximation où un seul électron est considéré comme actif) l'équation

de Schrödinger dépendante du temps peut être résolue et des calculs exacts ont été réalisés [30, 27]. Toutefois, ces calculs nécessitent d'importants moyens informatiques dont tout le monde ne dispose pas. De ce fait, des méthodes approximatives ont été développées.

Le modèle développé par Becker *et al* [32- 34] assimile l'atome à un puits de potentiel ponctuel caractérisé uniquement par son potentiel d'ionisation. Cette représentation simple de l'atome dans un champ intense permet de résoudre analytiquement une grande partie du problème. Ceci permet d'obtenir par une seule intégration numérique les harmoniques lointains émis par un atome isolé. Là encore, les résultats obtenus sont qualitativement en accord avec les expériences et quantitativement corrects à un ordre de grandeur près.

Le modèle dit "de Lewenstein" [35, 36] repose sur une vision plus réaliste des atomes mais nécessite des capacités de calcul plus importantes. Dans ce modèle l'étendue spatiale de la fonction d'onde électronique dans l'état initial  $|\varphi_0\rangle$  (seul état lié considéré dans ce modèle) est prise en compte; l'électron peut donc faire une transition vers le continuum d'états en plusieurs endroits (et non uniquement en  $x = 0$  comme avec le modèle semi-classique). Par ailleurs, l'électron peut effectuer des transitions vers différents états du continuum et accéder à ce continuum avec une vitesse initiale non nulle. La fonction d'onde  $|\varphi(t)\rangle$  est alors calculée, via l'équation de Schrödinger, en considérant un Hamiltonien simplifié. Dans cet Hamiltonien, l'attraction noyau-électron est négligée pendant la propagation de l'électron dans le continuum; cette étape de propagation est donc traitée comme dans le modèle semi-classique. Négliger l'effet de l'ion lors de la propagation dans le continuum amène à négliger les possibles déflexions de l'électron par l'ion. L'expansion latérale de la fonction d'onde, arbitrairement incluse dans le modèle semi-classique, est directement prise en compte dans ce modèle. La fonction d'onde du système étant connue, le moment dipolaire  $d(t) = \langle \psi(t) | e x | \psi(t) \rangle$  est totalement



déterminé et le taux d'émission d'un harmonique d'ordre  $q$  en découle par transformée de Fourier de la dérivée seconde du moment dipolaire [38].

Le modèle semi classique peut être déduit de ce traitement quantique [35]. En effet, lorsque les intégrales mises en jeu dans les calculs quantiques sont évaluées à l'aide du théorème du point de selle plutôt que par un calcul numérique complet, on retrouve que l'émission est principalement due aux électrons émis avec une vitesse initiale nulle et qui se recombinaient avec le noyau en  $x = 0$ . L'évolution de l'électron libre dans le continuum d'états est aussi très similaire à celle obtenue avec le traitement classique utilisé dans le modèle semi-classique.

### 3. c/ Effets collectifs dans la génération des harmoniques lointains.

Les différents modèles présentés précédemment décrivent la réponse non-linéaire d'un atome isolé soumis à un champ laser intense ; toutefois, la cohérence des harmoniques émis exige que les différents atomes participant au processus d'émission soient considérés simultanément. Le champ total émis par un gaz d'atomes (milieu macroscopique) dépend donc simultanément de la réponse d'un atome isolé, des caractéristiques macroscopiques du milieu (densité et dispersion) et des caractéristiques du champ excitateur (caractéristiques géométriques et phase). Prendre en compte ces effets collectifs revient à résoudre l'équation de propagation [37]:

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2. 17)$$

pour toutes les composantes du champ.

La résolution complète de cette équation de propagation nécessite d'importantes ressources informatiques, mais les résultats obtenus sont généralement en bon accord

avec les expériences. Généralement, la propagation a un effet très marqué sur le fondamental qui est très sensible à la dispersion (en particulier à la dispersion due aux électrons libérés lors de l'ionisation des atomes). La propagation impose donc la phase et l'amplitude du fondamental en tout instant / position. En retour, le fondamental impose la phase des harmoniques émis en un point donné à un instant donné. La propagation des harmoniques lointains, peu sensibles à la dispersion due aux électrons libres, est en général très semblable à une propagation dans le vide et l'addition cohérente des harmoniques émis par les différents atomes constitue le champ total.

Le rôle des effets collectifs a été mis en évidence expérimentalement dans de nombreux cas. Les suivants sont parmi les plus importants :

- (1) La variation de l'efficacité de la génération d'harmoniques lointains avec la densité d'atomes.
- (2) L'importance des effets d'accord de phase.

L'efficacité de la génération d'harmoniques lointains croît comme le carré du nombre d'atomes mis en jeu dans l'émission tant que la densité des atomes est suffisamment faible pour ne pas affecter notablement la propagation du fondamental (défocalisation du faisceau excitateur) [31]. Pour maximiser l'efficacité de l'émission d'un harmonique d'ordre donné (efficacité typiquement inférieure à  $E_q / E_0 = 10^{-6}$ ) il faut donc utiliser des volumes émissifs aussi grands que possibles [15].

L'accord de phase est très important et l'émission est optimisée quand la variation de la phase du champ émis par les différents atomes du milieu est minimisée. Dans le cas d'une onde plane, l'addition cohérente de radiations émises par un milieu homogène d'épaisseur  $L$  conduit à une intensité émise proportionnelle à :

$$F_q = L^2 \left( \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right)^2 \quad (2. 18)$$

où

$$\Delta k = k_q - k_0 \quad (2. 19)$$

est l'écart entre les vecteurs d'onde de l'harmonique considéré et du fondamental et

$$\Delta \phi = \Delta k L$$

est le déphasage entre la radiation harmonique émise aux extrémités du milieu distantes de  $L$ . Ce déphasage doit donc être égal à  $\pi$  pour maximiser l'émission du milieu macroscopique. La longueur du milieu,  $L$ , qui vérifie la condition :

$$\Delta k \cdot L = \pi$$

est appelée longueur d'accord de phase. Pour les harmoniques lointains l'indice du gaz d'atome est très proche de 1 et donc:

$$k_q \sim \frac{2\pi}{\lambda_q} = \frac{2\pi}{\lambda_0} q$$

( $\lambda_0$  étant la longueur d'onde, dans le vide, du fondamental). Pour le fondamental on a:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} + \delta k$$

où  $\delta k$  représente la déviation du vecteur d'onde par rapport à la propagation d'une onde plane dans le vide. La condition d'émission maximale d'un harmonique d'ordre  $q$  est donc:

$$q \delta k L = \pi$$

ou encore :

$$\delta k L = \frac{\pi}{q}$$

Lors de sa propagation dans le gaz d'atomes, le fondamental doit donc être déphasé de moins de  $\frac{\pi}{q}$  par rapport à une onde plane se propageant dans le vide.

Cette condition est très restrictive dans les conditions expérimentales usuelles. En effet, les plans d'ondes des faisceaux Gaussien utilisés sont bien approximativement parallèles autour du point focal mais leur phase subit une dérive :

$$\Delta\phi^{(1)}(z) = -a \tan\left(\frac{z}{z_r}\right) \quad (2. 20)$$

(où l'origine des  $z$  est prise au foyer et  $z_r = \frac{\pi W_0^2}{\lambda_0}$  est la longueur de Rayleigh du faisceau). La dérive de phase du  $q^{\text{ième}}$  harmonique est  $q$  fois supérieure:

$$\Delta\phi_q^{(1)}(z) = -q a \tan\left(\frac{z}{z_r}\right)$$

Lors de la propagation entre les positions  $-z_r$  et  $+z_r$  autour du foyer la dérive de phase du fondamental est de  $\frac{\pi}{2}$  entraînant :

$$\delta k \sim \frac{\pi}{4z_r}$$

Un déphasage  $\delta k L = \pi / q$  impose donc que le gaz d'atomes ait une épaisseur :

$$L = \frac{4\pi W_0^2}{q\lambda_0}$$

Pour  $L = 1 \text{ mm}$ ,  $\lambda_0 = 800 \text{ nm}$  et  $q = 101$ , il faut travailler avec une taille de faisceau (waist) supérieure à  $W_0 = 80 \mu\text{m} \sim 100 \lambda_0$ , le paramètre confocal  $b$  d'un tel faisceau est  $b = 2 z_r = 5 \text{ cm}$ . Dans la pratique les faisceaux utilisés ont des paramètres confocaux d'environ  $5 \text{ mm}$  et la longueur d'accord de phase pour le  $101^{\text{ième}}$  harmonique est  $L \sim 100 \mu\text{m}$ .

Une alternative pour contourner cette limitation consiste à placer le gaz d'atomes en dehors du foyer du faisceau; la dérive de phase géométrique (2. 20) est alors moins rapide. De plus, lorsque le gaz atomique est placé dans la région où le faisceau diverge, la

dérive de phase due à la propagation peut être annulée pour certains harmoniques par une autre dérive de phase due à la diminution de l'intensité du laser le long de l'axe de propagation [39,]. En effet la phase,  $\phi_q$ , d'un harmonique émis varie avec l'intensité du fondamental [28, 29]. Pour les harmoniques du plateau<sup>1</sup>, cette variation suit la loi:

$$\Delta\phi_q^{(2)} \sim -25 I (10^{14} \text{ W / cm}^2)$$

Puisque autour du foyer l'intensité du faisceau fondamental est :

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2}$$

la phase des harmoniques émis peut se réécrire:

$$\Delta\phi_q^{(2)}(z) = \frac{-25 I_0}{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2}$$

et les deux phases  $\Delta\phi_q^{(1)}$  et  $\Delta\phi_q^{(2)}$  varient de manières opposées dans le jet atomique lorsque celui ci est placé après le foyer.

Outre son rôle majeur vis-à-vis de l'efficacité de la génération d'harmoniques lointains, la condition d'accord de phase a des conséquences très importantes pour la propagation d'impulsions harmoniques ultracourtes : cette condition d'accord de phase limite la dispersion dans le milieu où les harmoniques lointains sont générés ce qui implique que la propagation des harmoniques dans ce milieu n'élargit pas temporellement l'impulsion harmonique lointaine [40]. Les harmoniques peuvent être émis uniquement dans un volume (de longueur L) où la condition d'accord de phase :

$$\delta k.L = \pi$$

est approximativement réalisée.

---

<sup>1</sup> Pour les harmoniques dont la fréquence est proche de la fréquence de coupure le facteur multiplicatif 25 est changé en 14.

Lorsque l'ionisation du milieu est négligeable, l'impulsion harmonique lointaine se propage dans le milieu émissif sans déformation de son profil temporel. Lorsque l'ionisation du milieu devient importante, la valeur de  $\delta k$  est généralement imposée par la dispersion due aux électrons libres [14]. Cette dispersion limite la longueur d'accord de phase  $L$ . Dans un plasma vitesse de phase et vitesse de groupe sont opposées. Un désaccord de phase de  $2\pi$  dû à la propagation implique un élargissement temporel de  $\lambda$ . Lorsque l'impulsion harmonique lointaine se propage dans le volume où a lieu l'émission ( $\delta\phi = \pi$ ), elle s'élargit temporellement d'une demie-période optique de l'harmonique considéré. Lorsque les dimensions du milieu atomique sont égales à quelques longueurs d'accord de phase, l'impulsion harmonique est élargie de quelques périodes optiques de l'harmonique considéré ce qui est généralement négligeable en raison des très petites périodes optiques des harmoniques lointains (26 as pour le 101<sup>ème</sup> harmonique d'un fondamental centré à 800 nm). Les différentes techniques utilisables pour confiner la génération d'harmoniques à des durées très courtes sont présentées dans le chapitre suivant.

#### 4/ Génération d'impulsions harmoniques ultracourtes.

La génération d'impulsions ultracourtes met toujours en oeuvre des processus non-linéaires. L'émission d'harmoniques lointains est un processus très non-linéaire. De plus, le spectre émis est si large qu'il pourrait supporter des impulsions de quelques attosecondes seulement. Cette non-linéarité combinée avec la largeur du spectre émis permet de contrôler la durée des impulsions émises et de confiner l'émission d'harmoniques à des durées sub-femtosecondes. Les différentes techniques de contrôle sont présentées dans ce chapitre.

#### 4. a/ Confinement de l'émission d'harmoniques par déplétion du gaz d'atomes.

L'émission d'harmoniques lointains à partir d'un gaz d'atomes ne peut avoir lieu que lorsqu'un électron a une probabilité non négligeable de passer d'un état lié de la configuration électronique vers un des états du continuum. Contrôler cette probabilité de transition permet de contrôler l'émission d'harmoniques.

Une probabilité significative de transition (typiquement  $10^{10} \text{ s}^{-1} \leq W_{\text{ADK}} \leq 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) vers le continuum nécessite une amplitude minimale  $\mathcal{E}_{\text{min}}$  pour le champ fondamental. L'émission d'harmoniques ne peut donc se faire qu'après l'instant  $t_0$  où l'amplitude du champ devient supérieure à  $\mathcal{E}_{\text{min}}$ . De plus si l'on considère un harmonique d'ordre  $q$  (2. 15) donné, l'émission ne peut se faire que si l'énergie pondéromotrice à l'instant de l'ionisation  $U_p(t'_0)$  satisfait:  $3.2 U_p(t'_0) + I_p \geq q \hbar \omega_0$  (2. 14). L'émission de cet harmonique ne peut donc se faire qu'après les instants  $t_0$  et  $t'_0$  où l'amplitude du champ devient supérieure à une valeur seuil.

Par ailleurs, l'émission devient également impossible lorsque tous les atomes sont ionisés (si le champ est suffisamment faible pour ne pas ioniser les ions)<sup>1</sup>; un atome cesse donc d'émettre des harmoniques à l'instant  $t_1$  où sa probabilité d'être dans l'état fondamental est nulle (la probabilité d'être ionisé est alors égale à 1).

Ces instants de début et de fin d'émission,  $t_0$  ou  $t'_0$  et  $t_1$ , sont indépendamment contrôlables (via un contrôle de l'amplitude du champ fondamental, du potentiel

---

<sup>1</sup> Théoriquement, il est aussi possible de générer des harmoniques lointains à partir d'ions si la probabilité de les ioniser est non négligeable. Dans le but de confiner la génération d'harmoniques lointains, il est préférable de ne pas ioniser plusieurs fois les atomes. Il est possible de contrôler cette probabilité d'ionisation car les potentiels d'ionisations successifs sont généralement bien séparés.

d'ionisation de l'atome choisi et de l'ordre des harmoniques choisis) et permettent de restreindre la durée de l'émission d'un atome seul.

La figure (2.5) illustre la possibilité de confiner le processus d'ionisation à de courtes durées et représente le nombre d'ions  $P_i(t)$ , créés en fonction du temps pour trois impulsions fondamentales Gaussiennes de 20 fs et d'intensités maximales  $5 \times 10^{14}$ ,  $6.5 \times 10^{14}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . A ces intensités, la faible probabilité d'ioniser l'ion  $\text{Ar}^+$  (inférieure à  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) assure que les harmoniques lointains sont majoritairement émis par les atomes d'Argon initialement neutres.

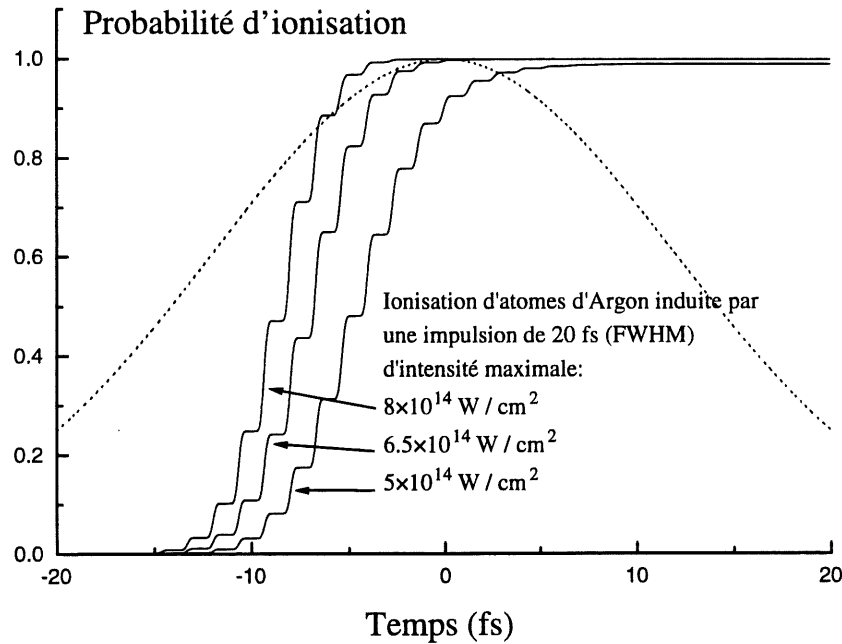


Figure 2.5: Probabilité d'ionisation d'un atome d'Argon (calculé par la formule 2. 5) irradié par une impulsion centrée à 800 nm, linéairement polarisée de 20 fs (FWHM) d'intensité maximale  $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $6.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  et  $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Ce taux



d'ionisation est calculé selon la théorie ADK. L'enveloppe de l'amplitude du champ électrique est aussi représentée (pointillés).

Lorsque le temps d'évolution de l'électron dans le continuum est négligé, le taux d'émission d'harmoniques lointains pendant un laps de temps donné est proportionnel au nombre d'ions créés pendant cet intervalle (Chap. II. 3. a). La figure (2.6) représente  $\frac{\partial P_i(t)}{\partial t}$  (nombre d'ions créés par unité de temps autour d'un instant donné ou encore vitesse d'ionisation) et permet d'obtenir une estimation de la durée d'émission d'harmoniques pour les impulsions considérées. En irradiant des atomes d'Argon avec des impulsions de 20 fs ayant une intensité maximale de  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  à  $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  l'émission d'harmoniques lointains est confinée à une durée de  $\sim 7 \text{ fs}$ .

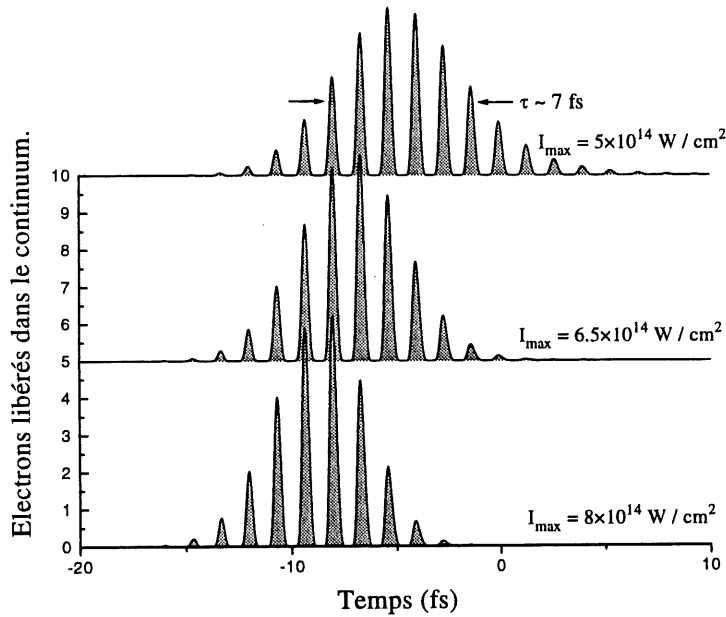


Figure 2.6 : Evolution temporelle de la population d'électrons libérés dans le continuum par des impulsions Gaussiennes de 20 fs et d'intensités maximales  $5 \times 10^{14}$ ,  $6.5 \times 10^{14}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Pour des durées d'émission aussi courtes, le temps d'évolution de l'électron dans le continuum n'est pas négligeable : il est de l'ordre d'une période optique du fondamental soit 2.66 fs à 800 nm. Même lorsque la durée où a lieu l'ionisation est confinée à  $\sim 6$  fs, la durée d'émission, pour les harmoniques d'ordre relativement bas, peut être donc supérieure à  $\sim 6$  fs en raison des possibilités de recombinaison secondaire qui ont lieu plusieurs périodes optiques après l'ionisation. Cette possibilité de collisions multiples n'existe pas pour les harmoniques les plus lointains. Les harmoniques proches de la fréquence de coupure peuvent être émis uniquement lors du premier passage de l'électron à proximité du noyau et après un temps bien défini d'évolution dans le continuum. Dans ce cas, la probabilité d'émission des harmoniques les plus lointains est donc imposée par la probabilité d'ionisation des atomes et est bien de l'ordre de 6 fs avec les paramètres considérés dans ce paragraphe.

Pour appliquer cette technique de confinement de l'émission d'harmonique à un ensemble d'atomes, il est nécessaire que tous les atomes soient soumis au même champ. Le profil d'intensité du laser fondamental doit donc être essentiellement plat. Dans le cadre de cette configuration unidimensionnelle où tous les atomes émettent le même champ, la réponse collective est identique à la réponse d'un atome seul.

Un profil d'intensité constant, perpendiculairement à la direction de propagation, peut être obtenu à partir d'une onde plane en faisant l'image d'un filtre ayant une transmission en  $\sin(x)/x$ . Pour un faisceau Gaussien il est possible de créer un profil d'intensité quasi-plat en sélectionnant uniquement la partie centrale du faisceau avec un diaphragme et en faisant son image sur le gaz d'atome utilisé pour générer les harmoniques.

Il est possible d'obtenir un profil d'intensité quasi-plat dans la direction de propagation en confinant le gaz à une tranche d'épaisseur plus faible que le paramètre confocal  $b = 2 Z_r = 2 \pi W_0^2 / \lambda$ . Ceci impose donc que  $b$  soit grand devant les dimensions typiques des tranches de gaz expérimentalement réalisables qui sont de l'ordre du millimètre [31].

#### 4. b/ Confinement par désaccord de phase.

Dans une configuration unidimensionnelle où tous les atomes sont irradiés par la même intensité, un autre procédé pour confiner l'émission d'harmoniques à des durées très courtes à été proposé par C. Kan *et al.* [29]. Ce procédé repose sur un contrôle de la génération d'harmoniques en utilisant certaines caractéristiques de leurs propagations. L'instant de début d'émission d'un harmonique donné est contrôlé, comme dans le paragraphe précédent, par un contrôle de l'enveloppe du fondamental. L'instant de fin d'émission est imposé par la caractéristique macroscopique qu'est la dispersion du milieu. En effet, l'émission d'harmoniques est très atténuée dès que le milieu émissif devient trop dispersif.

Dans les gaz atomiques utilisés pour la génération d'harmoniques lointains, la dispersion est principalement due aux électrons libres (libérés lors de l'ionisation des atomes). La dispersion induite par ces électrons libres dépend directement de leur densité qui, pour un taux d'ionisation donné, est contrôlable via la pression du gaz d'atomes utilisé. En contrôlant cette pression il est donc possible de contrôler l'instant où le milieu devient trop dispersif pour émettre des harmoniques lointains. il est donc possible de confiner l'émission d'harmoniques lointains entre l'instant où la fréquence de coupure devient supérieure à la fréquence de l'harmonique considéré et l'instant où la densité d'électrons libres devient supérieure à une valeur seuil. Ce procédé est utilisable dans une configuration unidimensionnelle où tous les atomes sont irradiés par la même intensité.

L'ionisation étant une étape indispensable dans la génération d'harmoniques lointains. Cette émission est toujours accompagnée par la formation d'un plasma. L'indice d'un plasma est :

$$n(\omega) = \sqrt{1 - \frac{\rho}{\rho_{cr}}} \quad (2.21)$$

où  $\rho$  est la densité d'électrons et

$$\rho_{cr}(\omega) = \frac{\epsilon_0 m \omega^2}{e^2}$$

est la densité critique associée à la longueur d'onde considérée. Dans les conditions usuelles de génération d'harmoniques lointains, la densité d'électrons est très inférieure à la densité critique (à 800 nm cette densité critique est  $\sim 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^4 \text{ Torr}$ ). La densité critique, proportionnelle au carré de la fréquence de l'onde considérée, est beaucoup plus faible pour le fondamental que pour les harmoniques lointains. Dans le plasma créé lors de la génération d'harmoniques lointains, c'est donc principalement la propagation du fondamental qui est affectée par la dispersion due aux électrons libres. Ceci implique qu'un pulse ultracourt XUV créé dans un plasma peut s'y propager sans déformation majeure même lorsque la densité de plasma est suffisante pour perturber la propagation du fondamental de manière très significative.

Même si les effets réels de propagation doivent être traités de manière rigoureuse dans les conditions expérimentales usuelles [37], la propagation d'onde plane unidimensionnelle permet d'estimer la durée des impulsions d'harmoniques lointains que l'on peut obtenir en utilisant le désaccord de phase induit par les électrons libres pour stopper l'émission d'harmoniques.

Pour un milieu macroscopique de longueur  $L$  où la densité d'atomes est  $\rho$  et où  $P_i(t)$  est le taux d'ionisation à l'instant  $t$ , le nombre total de photons émis dans l'harmonique  $q$  est:

$$N_q(t) \propto N_q(t) \rho^2 L^2 \left( \frac{\sin\left(\frac{\Delta k(t) L}{2}\right)}{\frac{\Delta k(t) L}{2}} \right)^2$$

en notant  $N_q(t)$  le nombre de photons émis par un atome isolé et

$$\Delta k(t) = \frac{q \omega_0}{c} (n_q - n_0)$$

la différence entre les vecteurs d'ondes du fondamental et de l'harmonique considéré (2.19). A un instant  $t$ , la densité d'électrons libres est  $\rho P_i(t)$  et le désaccord de phase est donc :

$$\Delta k(t) \sim \frac{q}{c} \frac{\rho e^2 P_i(t)}{\epsilon_0 m \omega_0} \left(1 - \frac{1}{q^2}\right) \sim \frac{q}{c} \frac{\rho e^2 P_i(t)}{\epsilon_0 m \omega_0}$$

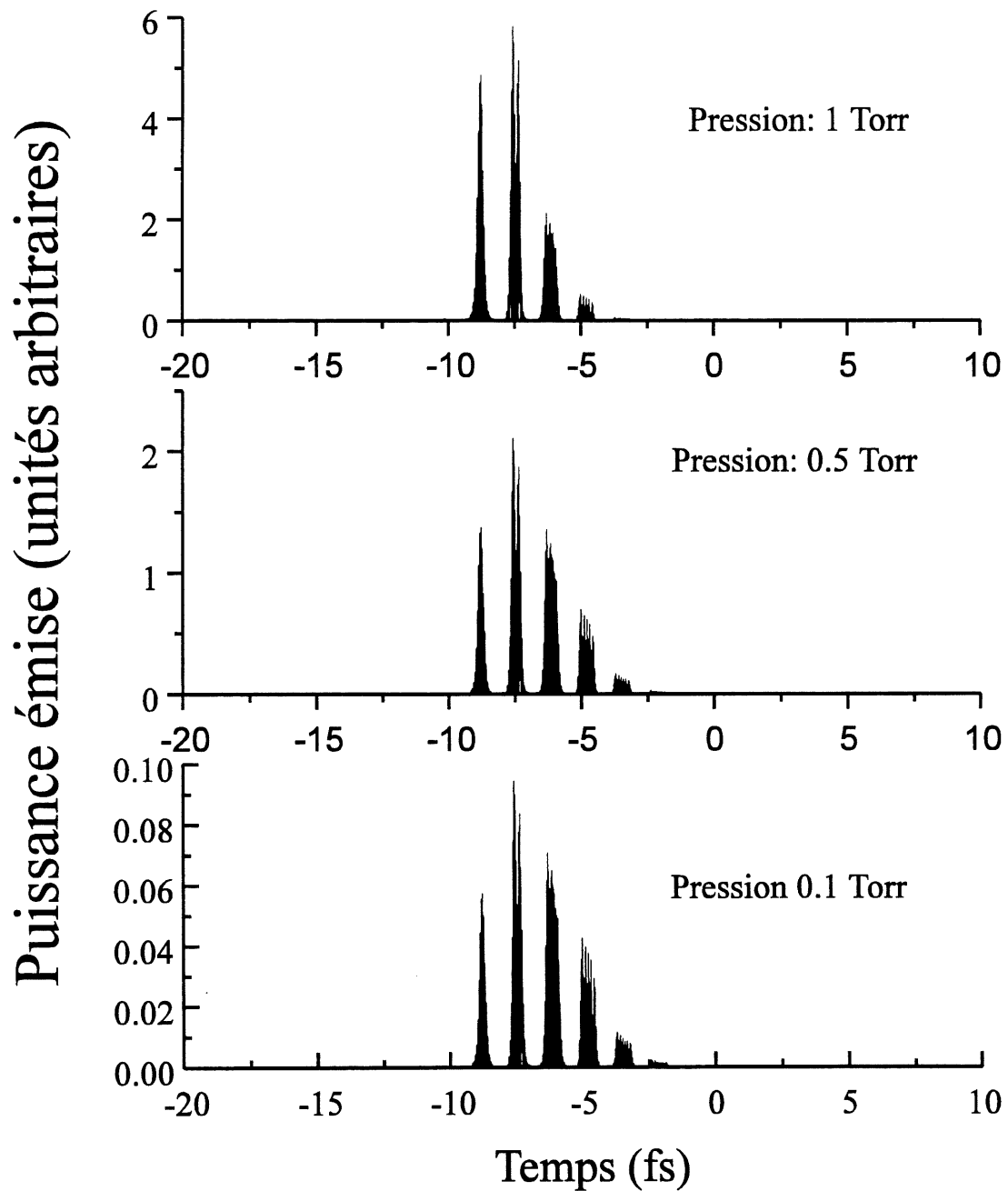


Figure 2.7 : Puissance émise (unités arbitraires) dans les harmoniques lointains d'ordres supérieurs à 35 pour plusieurs densités du gaz d'Argon irradié par une impulsion de 20 fs, centrée à 800 nm et d'intensité maximale  $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . L'épaisseur du milieu considéré est 1 mm.

La figure (2.7) représente les harmoniques lointains d'ordres supérieurs à 35 émis par un fondamental centré à 800 nm, ayant une intensité maximale de  $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Ces harmoniques sont émis par un gaz d'atomes d'Argon ayant une épaisseur de 1 mm. La puissance émise par un atome isolé est calculée avec la formule (2. 16). L'émission des harmoniques par le milieu macroscopique évolue avec la densité d'atomes. Quand la pression est faible (0.01 Torr) la dispersion est très faible quel que soit le taux d'ionisation des atomes. Le désaccord de phase est négligeable pendant toute la durée de l'émission et le profil temporel de l'impulsion harmonique issue du milieu macroscopique est identique au profil d'une impulsion émise par un atome isolé. Quand la pression croît, l'effet du désaccord de phase est visible. Le taux d'émission augmente autour des temps où le désaccord de phase est le plus faible et décroît ensuite. L'émission est confinée entre l'instant,  $t_1$ , où l'amplitude du fondamental devient suffisante pour générer l'harmonique considéré ( $I_p + 3.2 U_p(t_1) = 35 \hbar \omega_0$ ) et l'instant où la dispersion devient trop importante. Avec une pression de 1 Torr et le taux d'ionisation considéré, l'émission d'harmoniques d'ordres supérieurs à 35 n'a lieu que pendant environ une période optique du fondamental (2.66 fs à 800 nm).

#### 4. c/ Confinement de la génération d'harmoniques lointains par contrôle de la polarisation du fondamental.

##### i/ Influence de l'ellipticité du fondamental sur la génération d'harmoniques lointains.

La génération d'harmoniques lointains est très sensible à l'état de polarisation du fondamental. L'efficacité de l'émission des harmoniques lointains est maximale lorsque l'impulsion fondamentale est polarisée linéairement et décroît avec une polarisation elliptique. P. B. Corkum *et al.* ont proposé d'utiliser cette propriété pour générer des

impulsions harmoniques sub-femtosecondes [40, 41]. En effet, il est possible de moduler temporellement l'état de polarisation de l'impulsion fondamentale pour qu'elle soit linéairement polarisée uniquement pendant des intervalles de temps très courts. La génération d'harmoniques lointains n'étant efficace que pendant ces intervalles, les impulsions harmoniques générées sont ultra-brèves.

L'influence de l'ellipticité du fondamental sur la génération d'harmoniques lointains à été largement étudiée expérimentalement [42, 43, 44] et théoriquement [43, 44, 45, 46]. Le taux d'émission des harmoniques du plateau et des harmoniques proches de la fréquence de coupure<sup>1</sup> évolue de manière Gaussienne avec l'ellipticité du champ fondamental  $\epsilon = E_y / E_x$ . En notant  $N_q$  le nombre de photons émis dans le  $q^{\text{ième}}$  harmonique, on a :

$$N_q(\epsilon) = N_q(0) \exp(-\gamma \epsilon^2)$$

avec  $\gamma \sim 60$  [42, 43, 44]. Cette formule est valable pour de faibles ellipticités et pour des harmoniques d'énergies supérieures au potentiel d'ionisation.

L'importance cruciale de l'état de polarisation du fondamental découle de la réponse de l'atome isolé et non d'effets collectifs [43]. La probabilité d'ionisation de l'atome est très peu affectée par une faible ellipticité du fondamental : cette probabilité décroît typiquement de 5 % entre  $\epsilon = 0$  et  $\epsilon = 0.1$  alors que l'émission d'harmoniques est réduite de  $\sim 50$  %. C'est lors de la phase d'accélération de l'électron dans le champ intense que l'état de polarisation du champ est important. Dans un champ polarisé linéairement l'électron suit une trajectoire rectiligne qui peut le ramener en  $x = 0$ . Dans un champ elliptique, l'électron est accéléré suivant une trajectoire ne repassant pas par l'origine (Fig. 2.8). La probabilité de recombinaison de l'électron et du noyau est nulle si tout deux sont supposés ponctuels. En réalité l'électron ne peut être supposé ponctuel et la

---

<sup>1</sup> Pour les harmoniques lointains ayant une énergie très proche du potentiel d'ionisation des atomes utilisés l'évolution est plus complexe [44]. Ces harmoniques ne sont pas considérés ici.



probabilité de recombinaison est non nulle en raison de l'élargissement latéral quantique de la fonction d'onde de l'électron. Un élargissement de  $7 \text{ \AA} / \text{fs}$  rend bien compte des résultats expérimentaux [40].

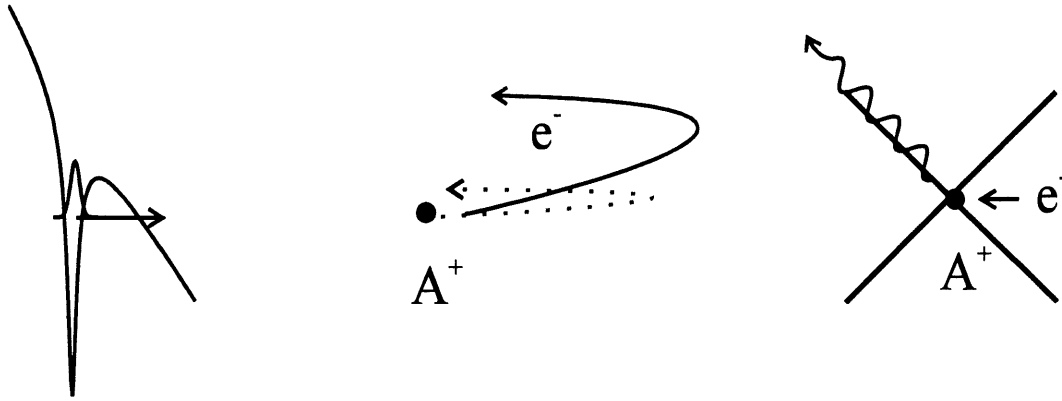


Figure 2.8 : Les trois étapes de la génération d'harmoniques lointains dans un champ intense polarisé elliptiquement. Lors de la phase d'accélération, l'électron évolue sur une courbe qui ne repasse pas par le noyau et la probabilité de recombinaison (non nulle en raison de l'élargissement quantique de la fonction d'onde électronique) est réduite. La courbe en pointillé schématise le mouvement de l'électron accéléré par un champ linéairement polarisé.

Lors de la génération d'harmoniques lointains les photons les plus énergétiques ne peuvent être émis que par des électrons ayant  $\sim 3.2 U_p$  (2. 14) pour énergie cinétique au moment de la recombinaison. Ceci implique que ces électrons doivent accéder au continuum quand la phase du champ est  $\omega t_0 \sim 18^\circ$  (cf chapitre II. 3. a.) et se recombiner avec le noyau à l'instant  $t_r$  tel que  $\omega t_r \sim 252^\circ$  (Modulo  $180^\circ$ ). Les photons dont l'énergie est proche de  $3.2 U_p + I_p$  sont donc périodiquement émis autour de ces instants pendant des intervalles de temps d'autant plus courts que les fréquences sélectionnées sont proches de la fréquence de coupure. De plus si l'énergie des photons est supérieure à  $2.5 U_p + I_p$

les photons ne peuvent être émis que lors du premier passage (après l'ionisation) de l'électron en  $x = 0$  [35]. Pour libérer un photon d'énergie  $\hbar\omega$  vérifiant :

$$2.5 U_p + I_p < \hbar\omega < 3.2 U_p + I_p$$

la recombinaison doit avoir lieu à des temps  $t_r$  correspondant aux phases  $\omega t_r$  vérifiant:

$$3.80 \leq \omega t_r \leq 4.98$$

(voir Fig. 2.4). Pour  $\omega = 2.35 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$  ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ), cet intervalle,

$$\delta t_r = (4.98 - 3.80) / \omega$$

correspond à une durée d'émission de  $500 \times 10^{-18} \text{ s} = 500 \text{ as}$ . Au travers d'un filtre transmettant uniquement les fréquences supérieures à  $2.5 U_p + I_p$  [40], la génération d'harmoniques lointains apparaît comme l'émission d'une succession d'impulsions courtes séparées par une demi période optique. Avec un fondamental de 25 fs centré à 800 nm et ayant une intensité maximale de  $6 \times 10^{14} \text{ W / cm}^2$  des impulsions harmoniques longues d'environ 500 as [40, 41] sont émises lorsque les harmoniques sont transmis par un filtre d'argent de 200 nm d'épaisseur. Cette approche semi-classique prédisant l'émission d'un train d'impulsions sub-femtosecondes a été corroborée par des calculs basés sur le modèle de Lewenstein qui prédisent des trains d'impulsions longues de  $\sim 120 \text{ as}$  [47].

Moduler l'ellipticité du fondamental permet d'extraire une de ces impulsions et de supprimer les autres. Si l'ellipticité du champ varie entre zéro et une valeur maximale proche de 1, il est possible de moduler l'ellipticité de manière à obtenir une ellipticité inférieure à 15 % pendant moins d'une période optique. Ceci est suffisant pour sélectionner une seule des impulsions harmoniques et supprimer les impulsions environnantes. Le chapitre suivant est consacré à la présentation des méthodes expérimentales de modulation de l'ellipticité du fondamental.

ii/ Techniques de modulation de l'ellipticité.

Lorsque deux champs électriques perpendiculaires oscillent en phase le champ électrique total à une direction quasi constante pendant une période d'oscillation et le champ total est polarisé linéairement. Si les deux champs sont déphasés de  $\pi/2$  un champ est maximum quand l'autre est nul et la direction du champ total change; la polarisation est alors elliptique (circulaire si les amplitudes des deux champs sont égales). Ces deux configurations se succèdent lorsque l'on combine deux champs électriques perpendiculaires de fréquences légèrement différentes:

$$\vec{E}(t) = E_0(t) (\cos(\omega_1 t) \vec{x} + \cos(\omega_2 t) \vec{y})$$

qui se réécrit :

$$\vec{E}(t) = E_0(t) \left( \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\delta\omega t}{2}\right) \vec{x}' + \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\delta\omega t}{2}\right) \vec{y}' \right)$$

avec :

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$$

$$\delta\omega = (\omega_2 - \omega_1)$$

$$\vec{x}' = (\vec{x} + \vec{y}),$$

et

$$\vec{y}' = (\vec{x} - \vec{y}).$$

Pour  $\delta\omega \ll \omega$ , cette expression correspond à un champ polarisé elliptiquement ayant une ellipticité dépendante du temps:  $\epsilon(t) = \tan(\delta\omega t / 2)$  ou  $\epsilon(t) = \cotan(\delta\omega t / 2)$  (suivant la valeur des sinus et cosinus puisque l'ellipticité est généralement définie entre 0 (champ linéaire) et 1 (champ circulaire)).

La vitesse avec laquelle l'ellipticité est modulée dépend uniquement de  $\delta\omega$ . Une impulsion de  $\tau = 20$  fs a une largeur spectrale typique de  $\Delta\omega = 2.77 \tau$  soit

$\Delta\omega = 1.38 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$ . De telles impulsions sont maintenant amplifiées jusqu'à des intensités suffisantes pour générer des harmoniques lointains. Il est possible de filtrer spectralement cette impulsion pour obtenir deux impulsions d'égale amplitude et séparées de  $\delta\omega = \Delta\omega$  ou plus. Dans ce cas, l'ellipticité change de 0 à 0.15 en 1 fs et revient périodiquement en zéro toutes les 23 fs. Lorsque les impulsions centrées en  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont issues d'une impulsion unique, il est possible de contrôler leur phase relative pour obtenir un champ polarisé linéairement au maximum de l'impulsion fondamentale. Lorsque l'ellipticité redevient nulle (23 fs plus tard), l'intensité est trop faible pour émettre des harmoniques lointains. Avec une telle impulsion fondamentale à polarisation dépendant du temps, il est donc possible de sélectionner une seule impulsion harmonique lointaine de durée attoseconde.

La seconde technique utilisable pour produire une impulsion fondamentale ayant une polarisation dépendant du temps découle directement des propriétés de transmission des cristaux biréfringents [48]. Ces cristaux sont caractérisés par deux axes perpendiculaires d'indices différents, l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire. Une impulsion linéairement polarisée transmise par un cristal biréfringent (dans les axes ne sont pas parallèles à la polarisation initiale) sera donc transmise sous la forme de deux impulsions polarisées perpendiculairement et décalées temporellement l'une par rapport à l'autre (Fig.2.9).

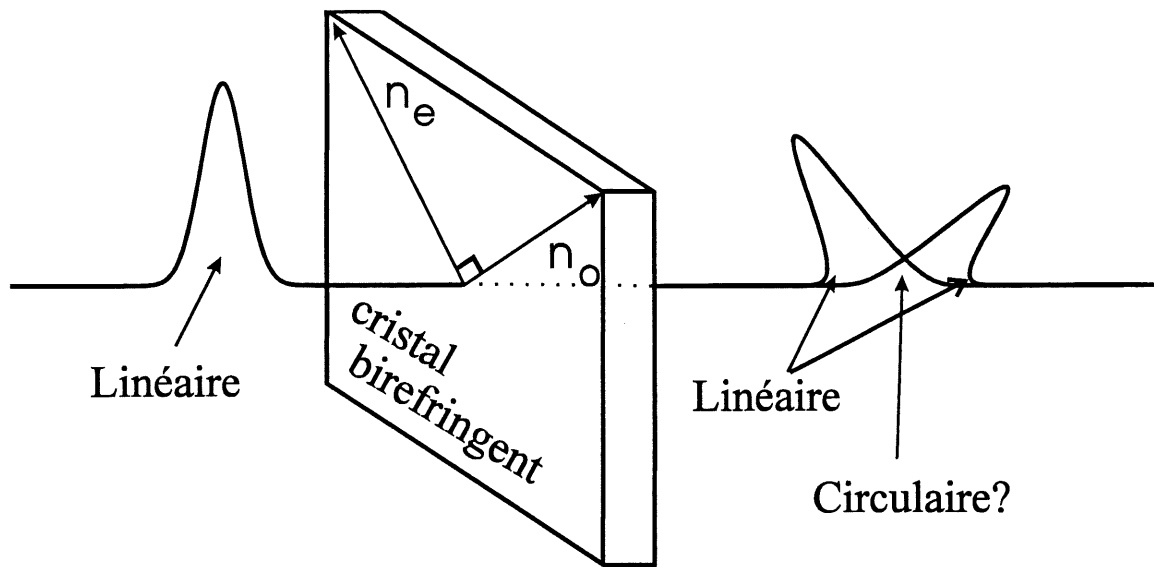


Figure 2.9 : Une impulsion linéairement polarisée est séparée en deux impulsions orthogonales et retardées par transmission dans un cristal birefringent ayant des axes non parallèles à la polarisation initiale. La polarisation instantanée en sortie du cristal est imposée par le rapport entre les deux enveloppes et par le déphasage entre les deux impulsions émergentes.

A un instant donné, l'état de polarisation de l'impulsion transmise par le cristal dépend de la phase relative entre les deux impulsions et du rapport entre leurs enveloppes. Plusieurs états de polarisation sont remarquables. Au début et à la fin de l'impulsion transmise la polarisation de l'impulsion est forcément linéaire (et suivant l'un des axes du cristal) en raison du décalage temporel introduit par la biréfringence du cristal. Il existe un instant unique où les deux composantes perpendiculaires du champ ont la même amplitude<sup>1</sup>. C'est le seul instant où l'impulsion peut être circulairement polarisée. Cette impulsion est effectivement circulairement polarisée à cet instant uniquement si le déphasage entre les deux impulsions est  $\pi/2$ . Dans ce cas, l'impulsion émergente du

<sup>1</sup> Ceci est vrai uniquement si l'enveloppe des impulsions est suffisamment régulière comme par exemple les impulsions Gaussienne, sécante hyperbolique, Lorentzienne etc.

cristal à un état de polarisation qui passe de linéaire à circulaire puis redevient linéaire. Une lame quart d'onde d'ordre zéro permet de changer les polarisations linéaires en circulaires et vice versa. En transmettant l'impulsion émergente au travers de cette lame quart d'onde, l'impulsion résultante a les caractéristiques nécessaires pour générer des impulsions harmoniques ultracourtes : la polarisation instantanée est initialement circulaire, devient linéaire pour un court instant puis redevient circulaire ensuite.

La vitesse avec laquelle l'état de polarisation de l'impulsion fondamentale change est très importante puisque cette vitesse détermine la durée des impulsions harmoniques lointaines émises. Cette vitesse est maximale lorsque les enveloppes des deux impulsions perpendiculaires ont un taux de changement maximal (et opposé) autour de l'instant où les deux amplitudes sont égales. Suivant le profil temporel de l'impulsion, le délai nécessaire pour maximiser la vitesse de changement de l'ellipticité est  $1.2 \times \tau$  pour une impulsion Gaussienne,  $\tau$  pour une impulsion sécante hyperbolique et  $0.6 \times \tau$  pour une impulsion Lorentzienne ( $\tau$  étant la largeur totale à mi-hauteur en intensité de l'impulsion incidente). Dans ces trois cas, un décalage de  $\tau$  entre les 2 impulsions perpendiculaires induit un taux de changement de l'ellipticité très proche du taux maximal. De plus, avec ce délai, l'amplitude des impulsions est maximale lorsque le champ est polarisé linéairement (Fig. 2.10). L'ellipticité critique de 10 % qui réduit l'émission d'harmoniques de 50 % est obtenue pour des instants  $t = \pm 0.08 \tau$ . Un tel système permet donc de confiner la génération d'harmoniques lointains à des durées de l'ordre de 16 % de la durée  $\tau$  de l'impulsion fondamentale initiale.

Pour un fondamental centré à 800 nm, un cristal de quartz de 0.6 mm d'épaisseur induit un décalage temporel de 20 fs entre les enveloppes des deux impulsions sortantes. Pour sélectionner une impulsion subfemtoseconde unique avec cette technique, il est nécessaire que l'ellipticité passe de 0 à 10 % en une demie période optique du fondamental  $T_0 / 2$ , soit pour une impulsion centrée à 800 nm, en 1.3 fs. Avec cette technique il est donc

nécessaire d'utiliser une impulsion initiale d'environ 15 fs ( $\sim 6 T_0$ ) et un cristal de quartz de 0.45 mm d'épaisseur pour obtenir une impulsion subfemtoseconde.

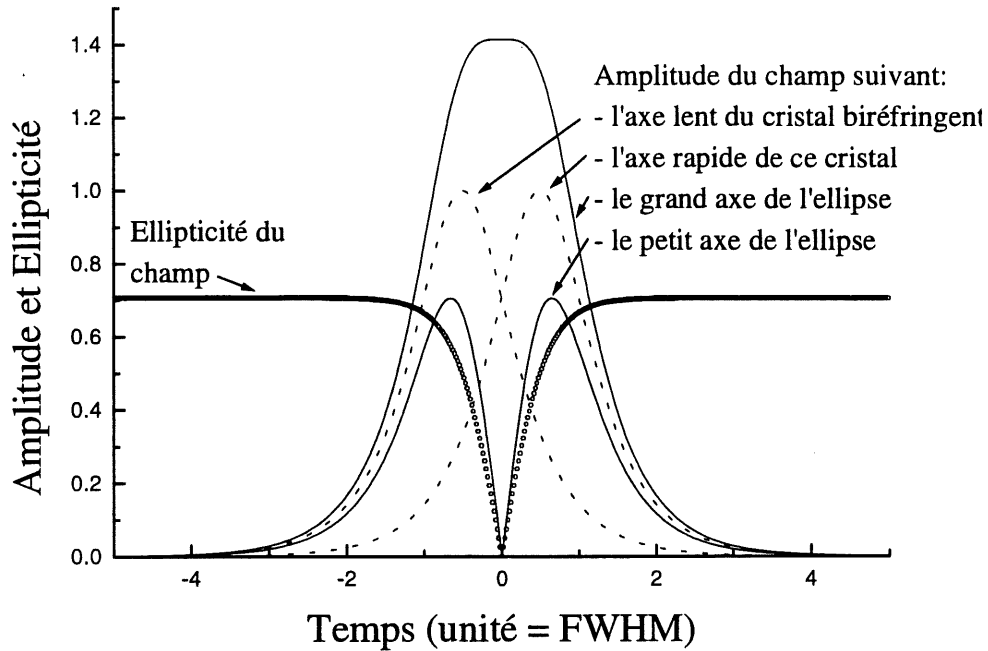


Figure 2.10 : Amplitude et ellipticité d'une impulsion Gaussienne après transmission par un cristal de Quartz (d'épaisseur induisant un décalage temporel égal à  $\tau$  entre les deux impulsions sortantes) et une lame  $\lambda/4$  d'ordre zéro convenablement orientés (voir texte).

La figure 2.10 représente l'évolution de l'amplitude des champs obtenus avec une impulsion initiale Gaussienne de durée  $\tau$  séparée en deux par un cristal induisant un délai puis transmis par une lame quart d'onde d'ordre zéro.

Le déphasage introduit par le cristal biréfringent peut être contrôlé en jouant sur l'épaisseur de cristal traversée ou encore sur la température. Ce contrôle de la phase est simple à mettre en évidence lorsque le déphasage est de 0 ou de  $\pi$ . Cette mise en évidence

est possible en observant le profil de l'impulsion résultante transmise par un polariseur (placé à  $45^\circ$  des axes du cristal biréfringent). Lorsque ce déphasage est nul (modulo  $2\pi$ ), les deux impulsions interfèrent constructivement (après le polariseur) pour former une impulsion à un seul maximum. Pour un déphasage de  $\pi$  (modulo  $2\pi$ ), les deux impulsions interfèrent destructivement là où elles se superposent et l'impulsion résultante est une impulsion à deux maxima. L'autocorrélation d'une impulsion ayant un seul maximum présente un seul pic ; celle d'une impulsion à deux maxima présente trois pics. La figure (2.11) représente les autocorrélations de ces impulsions ainsi que leur profil temporel.

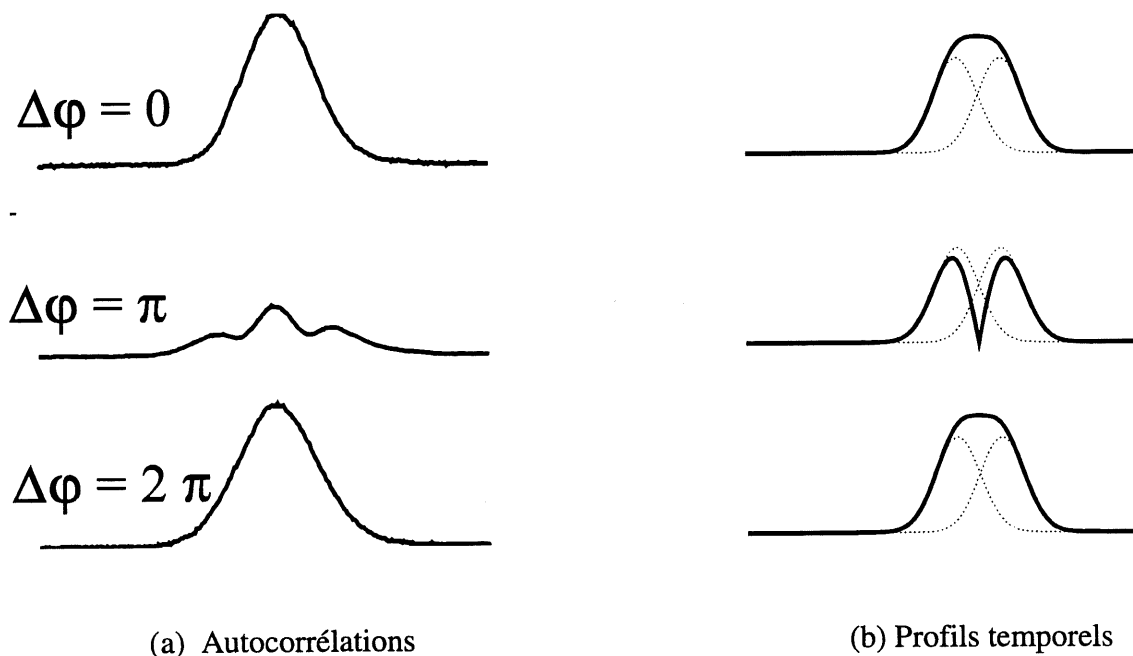


Figure 2.11: (a) Courbes d'autocorrélations obtenues avec une impulsion femtoseconde ( $\tau \sim 80$  fs) transmise par un cristal biréfringent et un polariseur orienté à  $45^\circ$  des axes du cristal. Changer l'angle d'incidence du faisceau sur le cristal permet de changer l'épaisseur de cristal traversée et ainsi de choisir le déphasage désiré. (b) La partie droite de la figure représente le profil temporel théorique des impulsions obtenues et



*correspond bien aux courbes d'autocorrélation obtenues : une impulsion à deux maxima donne une autocorrélation à trois pics.*

Ces techniques de confinement de la génération d'harmonique par contrôle de la polarisation du fondamental ont l'inconvénient d'aller à l'encontre de l'efficacité de la génération d'harmoniques lointains puisqu'elles empêchent l'émission d'harmoniques pendant la majeure partie de l'impulsion fondamentale. Elles ont par contre l'avantage de ne pas nécessiter de configuration unidimensionnelle comme pour le cas du confinement par déplétion du milieu atomique ou par désaccord de phase induit par l'ionisation.

#### 5/ Conclusion.

Dans ce chapitre, les mécanismes sur lesquels repose la génération d'harmoniques lointains ont été présentés ainsi que certaines techniques utilisables pour confiner l'émission d'harmoniques à des temps très courts. Deux méthodes, basées sur un contrôle du taux d'ionisation, permettent d'obtenir des impulsions de l'ordre d'une période optique du fondamental avec une configuration unidimensionnelle. Une troisième, basée sur un contrôle de la polarisation du fondamental, permet de confiner cette émission à des durées subfemtosecondes.

Le chapitre suivant présente plusieurs méthodes pour caractériser le profil temporel de ces impulsions.

## CHAPITRE 3

# MÉTHODES DE CARACTÉRISATION TEMPORELLE DES IMPULSIONS HARMONIQUES LOINTAINES

*In this chapter, I present two different techniques for the measurement of high harmonic pulses. The first one is based on properties of the high harmonic emission. Its originality relies on the fact that the measurement occurs during the high harmonic emission. Perturbing the emission in a controlled way and recording the perturbed high harmonic signal allow us to extract the duration of the unperturbed high harmonic pulse. The second method can be used to measure every short XUV pulse and is the optical equivalent of a streak camera.*

## 1/ Introduction.

Le but de ce chapitre est de décrire des techniques de mesure utilisables pour caractériser les impulsions ultracourtes que la génération d'harmoniques lointains devrait permettre d'obtenir. Ce chapitre débute avec une présentation des méthodes de mesure existantes et de leur résolution. Dans un second temps, nous présentons une première technique directement basée sur les propriétés de la génération d'harmoniques lointains qui permet de mesurer des impulsions aussi courtes qu'une période optique du fondamental. La seconde technique est dérivée du principe de la caméra à balayage de fente et a l'avantage de pouvoir caractériser des impulsions ultracourtes XUV obtenues par différentes techniques [49]. Cette technique permet d'obtenir des pouvoirs de résolution inférieurs à la femtoseconde.

## 2/ les méthodes existantes.

Les impulsions ultracourtes ont traditionnellement été mesurées par autocorrélation [50] et récemment des techniques dérivées [51, 52] ont été développées. Ces techniques ont potentiellement une très bonne résolution, toutefois leur utilisation nécessite des optiques performantes (non existantes pour les XUV), ainsi que des intensités suffisantes pour engendrer des phénomènes non linéaires. Il est possible de contourner le manque d'optiques pour l'XUV<sup>1</sup> mais les intensités obtenues actuellement dans les impulsions

---

<sup>1</sup> Le problème principal vient du fait qu'il n'existe pas de lame séparatrice pour l'XUV. Ce problème peut être contourné en séparant l'impulsion fondamentale en deux impulsions identiques (séparées par un délai que l'on peut contrôler) et en les utilisant pour créer deux impulsions harmoniques lointaines identiques. Il serait alors possible d'intercorrélérer ces deux impulsions si l'on disposait d'un effet non-linéaire utilisable.

harmoniques lointaines sont encore trop faibles pour réaliser des autocorrélations. Cette technique n'est donc pas encore utilisable.

Les caméras à balayage de fente représentent une alternative attirante pour la mesure d'impulsions XUV toutefois leur résolution temporelle est actuellement limitée à environ une picoseconde. Des modifications importantes sont nécessaires afin de leur conférer une résolution attoseconde.

## 2. a/ La caméra à balayage de fente.

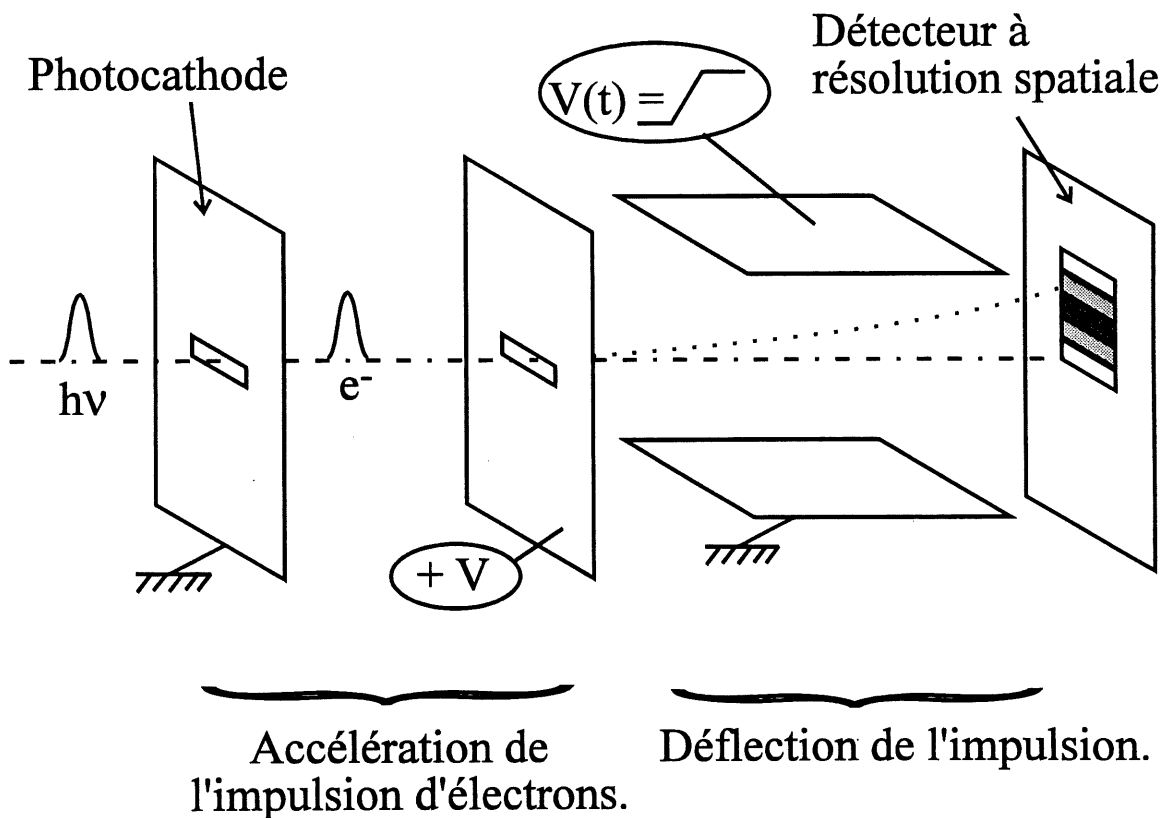


Figure 3.1 : Schéma de principe des caméras à balayage de fente. Une impulsion d'électron identique à l'impulsion à caractériser est créée en irradiant une photocathode.

*Cette impulsion d'électron est accélérée par une tension constante  $V$  puis pénètre dans une région où un champ déflecteur rapidement variable (indiqué par la tension  $V(t)$ ) est appliqué. La déflexion des électrons permet de connaître la durée de l'impulsion d'électrons.*

La caméra à balayage de fente permet de caractériser des impulsions lumineuses ultracourtes en créant une impulsion d'électrons, copie conforme de l'impulsion lumineuse initiale et en mesurant la durée de l'impulsion d'électrons. Le principe de fonctionnement des caméras à balayage de fente est illustré par la figure (3.1).

L'impulsion d'électrons est créée par irradiation d'une photocathode solide qui, en absorbant les photons, émet des électrons. Même avec des photons incidents très énergétiques, l'énergie des électrons émis peut être aussi faible que quelques eV [53]. Cette impulsion d'électrons est ensuite accélérée par un champ statique, dirigé suivant l'axe de la caméra, qui impose la vitesse des électrons suivant cet axe à la sortie de la zone d'accélération. Après cette phase d'accélération, l'impulsion pénètre dans une seconde région par une fente étroite qui permet de sélectionner uniquement les électrons de faible vitesse transverse. Dans cette seconde région, un champ déflecteur transverse rapidement variable est appliqué. Ce champ confère aux électrons une vitesse additionnelle transverse dont la valeur dépend de l'instant où l'électron pénètre dans le champ. Les électrons sont ensuite détectés par un détecteur ayant une résolution spatiale qui permet d'évaluer la déflexion des électrons et d'en déduire le moment où ils ont pénétré dans la zone de déflexion. En considérant qu'un instant d'entrée dans la zone de déflexion correspond, de manière unique, à un instant d'irradiation de la photocathode, la distribution spatiale des électrons détectés permet de déterminer le profil temporel de l'impulsion lumineuse initiale.

Cette technique a plusieurs limitations. En premier lieu, l'impulsion d'électrons doit être accélérée sans déformation de son profil temporel. Ceci n'est possible que si tous les électrons sont initialement émis avec la même énergie. Afin de minimiser l'importance de la distribution d'énergie des électrons, le potentiel accélérateur doit être aussi grand que possible. Typiquement, les potentiels utilisés sont de l'ordre du kilovolt et l'incertitude sur l'énergie initiale des électrons est de quelques électronvolts [53]. La dispersion due au temps de transit est alors de l'ordre de 100 fs ou plus [54, 55, 56, 57].

Un second facteur de limitation vient du fait que le taux de changement du champ défecteur est limité (ou de manière équivalente, du fait que l'image de la fente sur le détecteur a des dimensions finies). Les champs défecteurs appliqués ont un temps de montée typique de l'ordre de 400 ps. Les plaques défectrices sont en effet des condensateurs ayant une capacité faible mais non nulle. Cette capacité  $C$ , associée à la résistance  $R$ , du circuit électrique impose des constantes de temps  $RC$  d'environ 400 ps.

Ces limitations entraînent que les meilleures résolutions obtenues sont d'environ 200 fs pour des caméras à balayage de fente opérant dans le visible (où la largeur de la distribution d'énergie des électrons est très faible) et d'environ 1 ps [55] pour des caméras XUV.

## 2. b/ Inter-corrélation.

Les méthodes généralement utilisées pour mesurer des impulsions ultracourtes sont basées sur le principe de l'autocorrélation. Dans le visible, les autocorrélations nécessitent des intensités relativement importantes ( $\sim 10^{11} \text{ W / cm}^2$ ). Dans l'XUV les intensités accessibles via la génération d'harmoniques lointains sont de l'ordre de  $I \sim 10^{10} \text{ W / cm}^2$

( $10^6$  photons de 50 eV, en environ 100 fs focalisables sur une surface de diamètre  $\phi \sim 1\mu\text{m}$ ). Avec des sections efficaces généralisées d'absorption à deux photons [58] de l'ordre de  $\sigma^{(2)} \sim 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s}$ , la probabilité d'ionisation à deux photons est  $P^{(2)} \sim 10^8 10^{-13} \sim 10^{-5}$ . Cette probabilité n'est pas négligeable mais reste faible devant la probabilité d'ionisation à un photon  $P^{(1)} \sim 10^{-2}$ .

Afin de contourner cette limitation, des méthodes permettant d'intercorrélérer l'impulsion XUV avec l'impulsion fondamentale ont été développées [59, 60]. Le signal enregistré est le spectre de photoélectrons obtenu en irradiant des atomes de gaz rares par l'impulsion XUV à mesurer et par une impulsion visible intense (généralement une portion de l'impulsion fondamentale). L'énergie de ces photoélectrons change suivant que l'ionisation par un photon XUV est accompagnée, ou non, par l'absorption simultanée<sup>1</sup> d'un photon visible supplémentaire. Le signal dû aux électrons ayant une énergie caractéristique de l'absorption d'un photon XUV et d'un photon visible est une signature du recouvrement temporel de ces deux impulsions. L'évolution de ce spectre de photoélectron avec le délai qui sépare l'impulsion XUV et l'impulsion visible de référence permet donc d'évaluer la durée de l'impulsion XUV en connaissant celle de l'impulsion de référence.

Cette méthode, très élégante, a une résolution limitée par les incertitudes sur la caractérisation de l'impulsion de référence qui sont d'une fraction de la durée de cette impulsion. De plus, il est nécessaire que les harmoniques soient séparés les uns des autres afin de pouvoir définir si un photo-électron donné a été créé avec ou sans absorption d'un photon du laser de référence. Lorsqu'une seule impulsion sub-femtoseconde est sélectionnée, le spectre émis devient continu. Il est alors impossible de définir si l'énergie d'un photo-électron correspond à l'absorption d'un photon XUV seul ou à l'absorption

---

<sup>1</sup> Après ionisation par un photon XUV, l'électron peut absorber un photon visible supplémentaire uniquement tant qu'il est à proximité du noyau ; soit pendant un temps très court.

d'un photon XUV accompagnée par l'absorption d'un photon de l'impulsion de référence<sup>1</sup>. L'utilisation de cette technique est problématique pour la caractérisation d'impulsions attosecondes.

Ni caméra à balayage de fente ni intercorrélations n'ont une résolution suffisante pour mesurer des impulsions sub-femtosecondes. Il faut donc mettre au point de nouvelles méthodes de caractérisation. Les chapitres suivants décrivent les techniques que nous avons développées pour permettre la mesure de ces impulsions.

### 3/ Mesure interne: introduction d'une référence temporelle dans le processus d'émission par modulation de l'ellipticité du fondamental.

Toute méthode de caractérisation d'impulsions ultracourtes doit être capable de mesurer la durée d'une impulsion et d'assurer simultanément que l'impulsion aurait la même durée si elle n'était pas mesurée. Généralement, la seconde condition est assurée en séparant le processus de production et le processus de mesure ce qui permet d'éviter toute rétroaction de la mesure sur les étapes de production de l'impulsion. La technique de mesure présentée dans ce chapitre repose sur une approche tout à fait différente puisque mesure et production des impulsions ultracourtes se font simultanément.

Cette technique de mesure perturbe grandement l'émission, pouvant même la stopper dans certains cas. Cependant la perturbation n'influence pas les caractéristiques qui définissent la durée de l'impulsion non perturbée. Cette perturbation peut donc avoir un effet sur l'émission uniquement si elle est appliquée à des instants où a lieu l'émission

---

<sup>1</sup> Ce problème peut être résolu en étudiant le spectre de photoélectrons créés par effet Auger.



non perturbée. Il est possible de connaître la durée de l'émission non perturbée en changeant l'instant où l'on perturbe l'émission.

Le paramètre utilisé pour perturber l'émission d'harmoniques lointains est l'ellipticité de la polarisation du fondamental. Lorsqu'un fondamental linéairement polarisé est utilisé pour générer les harmoniques que l'on cherche à caractériser, il est possible de perturber l'émission en jouant sur la polarisation du fondamental. Perturber l'émission d'harmoniques lointains en modulant temporellement l'ellipticité du fondamental permet d'introduire une échelle de temps dans le processus d'émission. L'effet de cette perturbation sur la génération d'harmoniques permet d'évaluer la durée de l'impulsion harmonique lointaine émise par le fondamental non perturbé (fondamental ayant une polarisation constante). Cette technique peut donc être utilisée uniquement pour mesurer les impulsions harmoniques lointaines émises par des impulsions fondamentales polarisées linéairement.

Dans ce chapitre, je montre tout d'abord, comment perturber l'état de polarisation du fondamental permet d'extraire la durée de l'impulsion harmonique lointaine émise sans perturbation. Je considère ensuite les limites et la résolution de cette méthode et enfin je présente des paramètres propres à sa réalisation expérimentale.

### 3. a/ Perturbation du fondamental et durée de l'émission d'harmoniques.

La génération d'harmoniques lointains est possible si trois conditions sont satisfaites en même temps :

- (1) les atomes ont une probabilité non nulle d'être ionisés ;
- (2) les conditions d'accord de phase sont satisfaites ;

(3) la collision électron-noyau est possible.

Lorsque l'impulsion fondamentale est polarisée linéairement ce sont les deux premières conditions qui définissent la durée de l'émission d'harmoniques lointains<sup>1</sup>. Ces deux conditions ne sont quasiment pas affectées par une faible ellipticité ( $\epsilon \leq 0.1$ ). A l'opposé, la troisième condition est très sensible à l'état de polarisation du fondamental et une ellipticité, même faible, affecte grandement la génération d'harmoniques lointains: une ellipticité de 10 % réduit l'efficacité de l'émission d'environ 50 %. Cette sensibilité critique à l'ellipticité du champ permet de perturber l'émission de manière significative sans modifier les propriétés importantes en l'absence de perturbation (probabilité d'ionisation et conditions d'accord de phase). Cette perturbation n'a donc un effet sur la génération d'harmoniques lointains que si elle est appliquée à des instants où l'émission d'harmoniques non perturbée aurait lieu. En utilisant l'ellipticité du champ pour perturber l'émission, la mesure peut donc avoir lieu en même temps que l'émission.

La dépendance de la génération d'harmoniques lointains par rapport à l'ellipticité du champ fondamental a été étudiée par plusieurs groupes [42, 43, 44]. Pour de faibles ellipticités et pour les harmoniques élevés, le taux d'émission d'harmoniques (nombre de photons émis dans un harmonique donné) suit une loi Gaussienne:

$$Y(\epsilon) = Y_0 \exp(-\gamma \epsilon^2) \quad (3.1)$$

avec  $\gamma \sim 60$  [42, 44]. Cette loi change très lentement avec l'ordre de l'harmonique lointain considéré [42, 44]. Physiquement, cette dépendance vis à vis de l'ellipticité du fondamental vient du fait que dans un champ elliptique l'électron se déplace le long d'une

---

<sup>1</sup> Sans sélection sur la longueur d'onde des harmoniques considérés, ceci n'est vrai que pour des impulsions harmoniques longues par rapport à une période optique du fondamental. L'instant de recombinaison peut alors être confondu avec l'instant d'ionisation. Pour des impulsions ultracourtes cette hypothèse n'est valable que pour certaines longueurs d'ondes car l'émission de photons peut avoir lieu pendant plusieurs demi-période optique après l'ionisation en raison des retours secondaires possibles qui ont lieu une ou plusieurs périodes optiques après l'ionisation.

La durée d'émission n'est imposée par les conditions (1) et (2) que pour les fréquences vérifiant :

$$I_p + 2.5 U_p < h\nu < I_p + 3.2 U_p$$

qui ne peuvent être émises que lors du premier retour de l'électron [35] au voisinage du noyau.

courbe qui ne le ramène pas à proximité du noyau. Cette trajectoire réduit la probabilité de recombinaison radiative électron-noyau (voir Fig. 2.8).

Puisque l'électron et le noyau se recombinent principalement en moins d'une période optique après l'ionisation, cette loi Gaussienne (3. 1), obtenue pour une ellipticité constante, est aussi valable pour une ellipticité dépendante du temps tant que l'ellipticité est quasi-constante pendant une période optique du fondamental. Lorsque la durée du fondamental est très grande devant une période optique, cette restriction permet de moduler l'ellipticité sur une échelle de temps plus courte que la durée du fondamental. Moduler temporellement l'ellipticité permet alors d'introduire une échelle de temps dans l'émission d'harmoniques lointains.

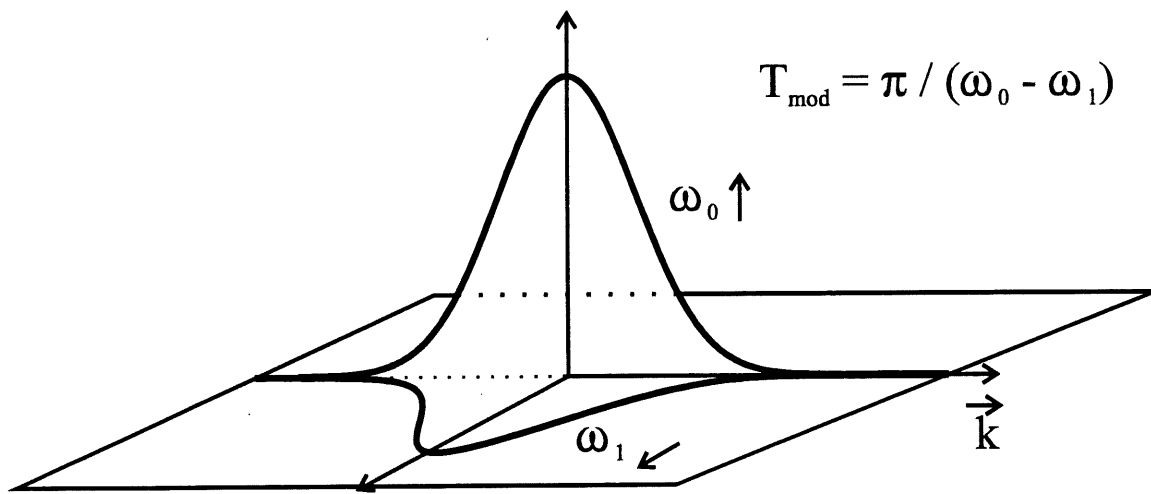


Figure 3.2 : Schéma de l'impulsion avec polarisation dépendante du temps. L'impulsion fondamentale intense (linéairement polarisée et centrée à  $\omega_0$ ) est perturbée par une impulsion d'intensité moindre, polarisée perpendiculairement, centrée à une fréquence ( $\omega_1$ ) différente et ayant approximativement les mêmes caractéristiques temporelles et géométriques. Le champ total résultant a une polarisation dépendante du temps. Afin de

clarifier la figure, l'amplitude du champ perturbateur ( $\sim 10\%$  du fondamental) a été volontairement exagérée.

La figure (3.2) illustre la technique permettant de moduler l'ellipticité du fondamental. En perturbant l'impulsion fondamentale polarisée linéairement (centrée à  $\omega_0$ ) :

$$E_0(t) \cos(\omega_0 t) \bar{x}$$

avec une impulsion polarisée linéairement perpendiculairement à la première et centrée à une pulsation  $\omega_1 (\neq \omega_0)$  :

$$E_{\text{per}}(t) \cos(\omega_1 t + \varphi_{\text{al}}) \bar{y}$$

on obtient un champ total:

$$\vec{E}(t) = E_0(t) \cos(\omega_0 t) \bar{x} + E_{\text{per}}(t) \cos(\omega_1 t + \varphi_{\text{al}}) \bar{y} \quad (3.2)$$

que l'on peut réécrire :

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) = & E_0(t) \cos(\omega_0 t) \bar{x} + \\ & E_{\text{per}}(t) [\cos(\omega_0 t) \cos((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}}) - \sin(\omega_0 t) \sin((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}})] \bar{y} \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) = & \cos(\omega_0 t) \{ E_0(t) \bar{x} + E_{\text{per}}(t) \cos((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}}) \bar{y} \} \\ & + \sin(\omega_0 t) \{ -E_{\text{per}}(t) \sin((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}}) \bar{y} \}. \end{aligned}$$

Pour  $E_{\text{per}}(t) \ll E_0(t)$  et  $\omega_1 - \omega_0 \ll \omega_0$  cette expression peut s'écrire:

$$\vec{E}(t) \sim E_0(t) \cos(\omega_0 t) \bar{x} - E_{\text{per}}(t) \sin(\omega_0 t) \sin((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}}) \bar{y}.$$

Le champ obtenu a donc une polarisation dépendante du temps. L'ellipticité instantanée (rapport des amplitudes des champs perpendiculaires oscillant en quadrature) du champ est:

$$\varepsilon(t, \varphi_{\text{al}}) = \left| \frac{E_{\text{per}}(t) \sin((\omega_1 - \omega_0) t + \varphi_{\text{al}})}{E_0(t)} \right|$$

soit :

$$\varepsilon(t, \varphi_{al}) = \varepsilon_{\max} \left| \sin \left( \frac{\pi t}{T_{\text{mod}}} + \varphi_{al} \right) \right| \quad (3.3)$$

L'ellipticité instantanée du champ total oscille périodiquement avec une période contrôlable

$$T_{\text{mod}} = \frac{\pi}{\omega_1 - \omega_0} \quad (3.4)$$

entre zéro et une valeur maximale:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\mathcal{E}_{\text{per}}(t)}{\mathcal{E}_0(t)} \quad (3.5)$$

Cette ellipticité maximale est constante lorsque l'impulsion fondamentale et l'impulsion perturbatrice ont la même enveloppe. Pour une période de modulation fixe, la constante  $\varphi_{al}$  définit l'état de polarisation à un instant donné. Cette constante est définie par le déphasage (par exemple au maximum des deux enveloppes) entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion perturbatrice. Dans ce qui suit, je considère le cas où cette phase est constante pour chaque impulsion laser mais change aléatoirement d'une impulsion à l'autre. Comme illustré dans la figure (3.3), un changement de phase d'une impulsion à l'autre translate la figure de polarisation dans le temps.

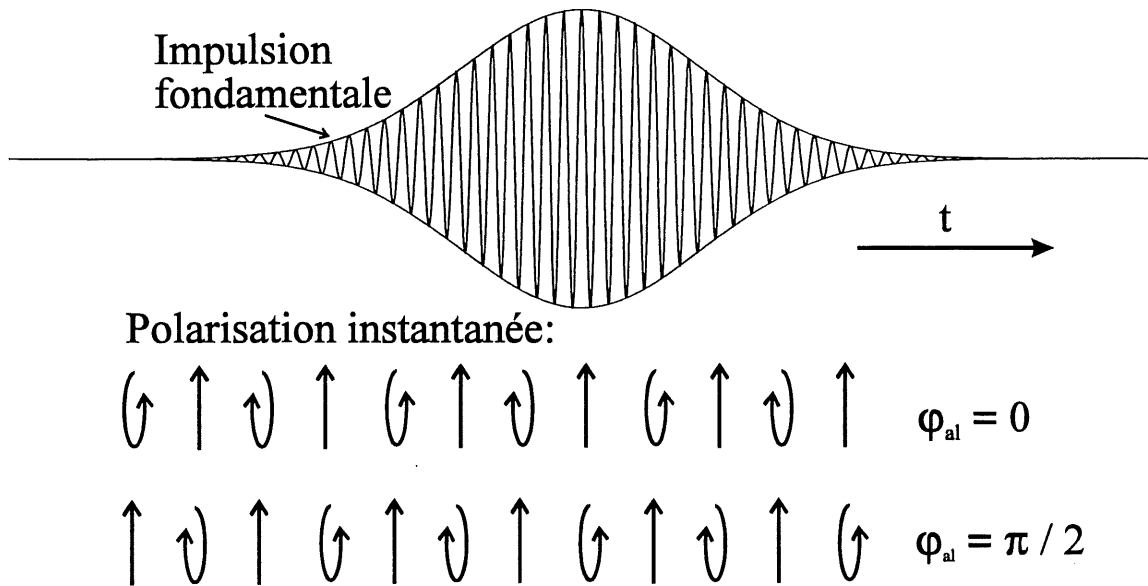


Figure 3.3 : La position de la figure de polarisation (définie par rapport à l'enveloppe de l'impulsion fondamentale) est définie par le déphasage  $\varphi_{al}$  entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion perturbatrice. Lorsque ce déphasage change d'une impulsion laser à la suivante, la figure de polarisation est translatée dans le temps. Si le déphasage  $\varphi_{al}$  varie aléatoirement d'une impulsion à la suivante, la figure de polarisation se déplace aléatoirement d'une impulsion à la suivante.

La méthode de mesure présentée dans ce chapitre permet de comparer la période de modulation de l'ellipticité  $T_{mod}$ , avec la durée  $\tau_{harm}$ , de l'impulsion harmonique obtenue avec le même fondamental non perturbé. L'idée de base est d'enregistrer les fluctuations du signal harmonique émis d'une impulsion laser à la suivante ou, de manière équivalente, d'une valeur de la phase,  $\varphi_{al}$ , à la suivante. Ces fluctuations changent suivant que  $T_{mod}$  est supérieure ou inférieure à  $\tau_{harm}$ .

Lorsque la période de modulation de l'ellipticité est très grande devant la durée d'émission des harmoniques ( $T_{\text{mod}} \gg \tau_{\text{harm}}$ ) on peut considérer que l'ellipticité est constante pendant toute la durée de l'émission d'harmoniques lointains. Si le champ total est polarisé linéairement à cet instant ( $\epsilon = 0$ ) l'émission d'harmoniques sera maximale. Le signal détecté est alors maximal:

$$N = N_{\text{max}}.$$

Si à l'opposé, l'ellipticité du champ est maximale à cet instant ( $\epsilon = \epsilon_{\text{max}}$ ) l'émission sera minimale. Pour une ellipticité de 10 % l'émission sera alors environ de 50 % de l'émission maximale (3. 1). Le signal harmonique détecté est alors minimal:

$$N = N_{\text{min}} \sim N_{\text{max}} / 2.$$

La valeur de l'ellipticité à l'instant de l'émission est uniquement déterminée par la phase  $\phi_{\text{al}}$ ; si cette phase varie aléatoirement d'une impulsion à l'autre, *pour  $T_{\text{mod}} \gg \tau_{\text{harm}}$  le signal détecté fluctue entre  $N_{\text{max}}$  et  $N_{\text{min}}$  d'une impulsion à l'autre.*

Lorsque la période de modulation est très courte devant la durée de l'impulsion harmonique non perturbée ( $T_{\text{mod}} \ll \tau_{\text{harm}}$ ), l'ellipticité oscille plusieurs fois durant l'émission d'harmoniques. Dans ce cas, quelle que soit la position de la figure de polarisation, il existe toujours des portions de la plage d'émission où l'émission d'harmonique est atténuée et des portions où l'émission est maximale. L'émission d'harmoniques est alors stable (et atténuée) d'une impulsion laser à l'autre. *Pour  $T_{\text{mod}} \ll \tau_{\text{harm}}$ , le signal détecté est stable d'une impulsion à l'autre.*

Dans tous les cas, il est possible de calculer le taux d'émission d'harmoniques lointains en utilisant l'évolution Gaussienne du taux d'émission (3. 1) avec l'ellipticité, combinée avec l'évolution temporelle connue de l'ellipticité (3. 3). Le nombre de photons détectés dans l'impulsion harmonique lointaine est:

$$N(\varphi_{al}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} Y_0(t) \exp(-\gamma \varepsilon^2(t, \varphi_{al})) dt \quad (3. 6)$$

où  $\varepsilon(t, \varphi_{al})$  est donnée par (3. 3),  $Y_0(t)$  est l'enveloppe de l'impulsion harmonique lointaine obtenue sans la perturbation et  $\varphi_{al}$  est la phase caractéristique d'une impulsion.

Dans l'expression (3. 6), nous additionnons les photons émis à des instants différents en considérant que ces photons n'interagissent pas entre eux. Ceci est justifié dans le domaine temporel mais implique que la fréquence des photons considérés n'est pas bien définie<sup>1</sup>. Dans le domaine des fréquences c'est uniquement la répétition périodique de l'émission lumineuse qui, par interférence, définit le spectre total et répartit l'énergie totale émise dans les différents harmoniques. En effet sélectionner une fréquence revient à amener les photons émis à différents instants à interagir ensemble. Une mesure du nombre de photon émis devrait donc se faire sans sélection de fréquence. Toutefois, de récents calculs [46] ont montré que même pour une ellipticité maximale de 30 % associée à une période de modulation de  $1.2 T_0$  ( $T_0$  période optique du fondamental) le transfert d'énergie entre harmoniques dû à la modulation de l'ellipticité n'est effectif qu'entre les harmoniques voisines. Pour des ellipticités maximales de l'ordre de 10 % et des périodes de modulation de l'ordre de  $2.5 T_0$  (ou plus), détecter simultanément plusieurs harmoniques devrait donc être suffisant pour justifier cette hypothèse.

---

<sup>1</sup> Avec cette technique nous étudions à quels instants a lieu l'émission. Considérer que l'émission a lieu dans un intervalle temporel donné implique que la fréquence de la radiation émise est mal définie. Ceci interdit de sélectionner une fréquence d'émission bien définie et oblige à mesurer simultanément plusieurs harmoniques.



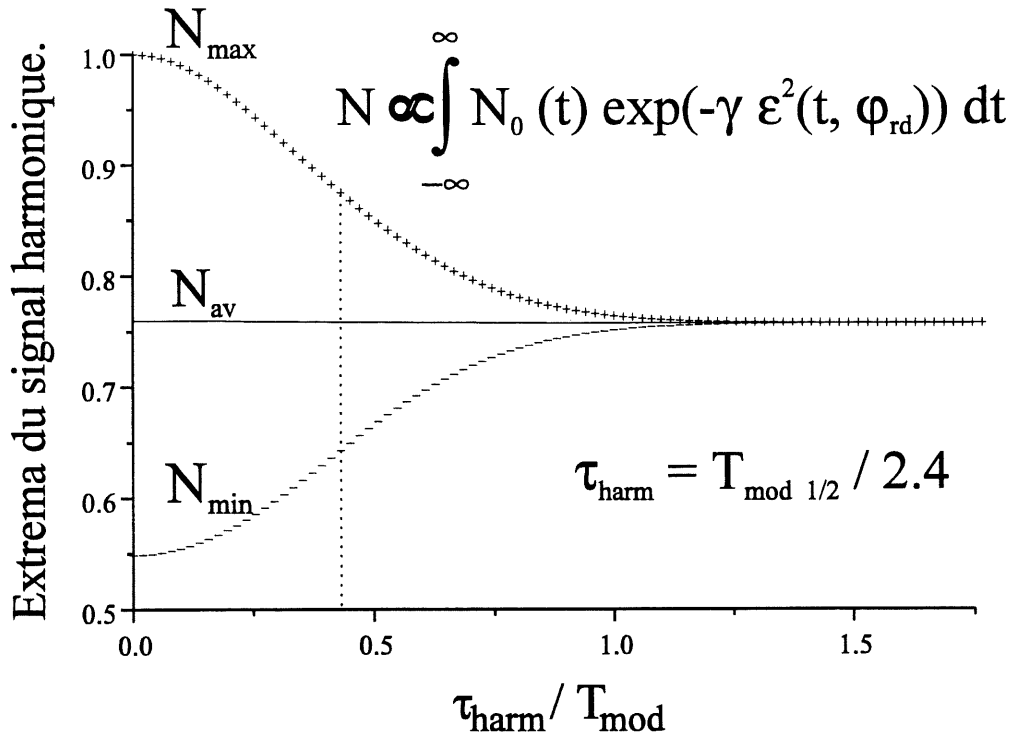


Figure 3.4 : Extrêma de l'émission d'harmoniques pour différentes valeurs de la période de modulation  $T_{mod}$ . L'ellipticité maximale est 10 % et l'enveloppe de l'impulsion harmonique non perturbée est Gaussienne.

Le taux d'émission d'harmoniques calculé avec (3. 6) fluctue en fonction de la phase  $\varphi_{al}$ . Ces fluctuations sont bornées par les extrêma  $N_{max}(T_{mod}, \tau_{harm})$  et  $N_{min}(T_{mod}, \tau_{harm})$  définis par la période de modulation de l'ellipticité  $T_{mod}$ , et la durée de l'impulsion harmonique non perturbée  $\tau_{harm}$ . La figure (3.4) représente l'évolution de ces extrêma en fonction de  $T_{mod} / \tau_{harm}$  lorsque l'impulsion harmonique non perturbée est Gaussienne et que l'ellipticité maximale vaut 0.1. Les fluctuations du signal, larges pour  $T_{mod} \gg \tau_{harm}$ , décroissent quand la période de modulation décroît pour disparaître quand  $T_{mod} \ll \tau_{harm}$ . Le résultat principal de ce paragraphe est que la période de modulation  $T_{mod 1/2}$  pour laquelle l'amplitude des fluctuations est réduite de 50 % est liée à la durée,  $\tau_{harm}$ , de l'impulsion harmonique non perturbée. En mesurant l'amplitude des fluctuations en

fonction de la période de modulation, il est donc possible de connaître la durée de l'impulsion harmonique non perturbée. Pour une impulsion harmonique Gaussienne mesurer  $T_{\text{mod } 1/2}$  permet de connaître  $\tau_{\text{harm}}$  via la relation :

$$\tau_{\text{harm}} = T_{\text{mod } 1/2} / 2.4.$$

Tout comme avec des mesures standards d'autocorrélation, il est nécessaire de choisir un profil d'enveloppe prédéfini afin d'extraire la durée de l'impulsion harmonique lointaine de la mesure. Nous avons calculé la durée obtenue avec différentes enveloppes ayant toutes une durée  $\tau_{\text{harm}}$ . La table (3.1) représente les résultats obtenus. Ces résultats changent d'environ un facteur deux entre les cas extrêmes où l'impulsion est Lorentzienne ou carrée. Sans aucune donnée sur l'enveloppe de l'impulsion harmonique non perturbée nous pouvons estimer sa durée par:

$$\tau_{\text{harm}} = T_{\text{mod } 1/2} / 2.5$$

	Lorentzienne	sech <sup>2</sup>	Gaussienne	carrée
$T_{\text{mod } 1/2} / \tau_{\text{harm}}$	3.7	2.6	2.4	1.7

Table 3.1 : *Périodes de modulation  $T_{\text{mod } 1/2}$  (unité  $\tau_{\text{harm}}$ ) réduisant l'amplitude des fluctuations du signal à 50 % des fluctuations maximales pour plusieurs enveloppes (ayant toutes une durée  $\tau_{\text{harm}}$ ) de l'impulsion harmonique lointaine non perturbée.*

### 3. b/ Limites et résolution de la méthode de mesure.

Trois facteurs pourraient imposer des limitations fondamentales à cette méthode de mesure :

- (1) perturbation du processus d'ionisation par l'impulsion perturbatrice ;
- (2) déphasage entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion perturbatrice,  $\phi_{al}$ , changeant avec la propagation ;
- (3) limite sur la vitesse avec laquelle on peut moduler l'ellipticité.

La réponse des atomes isolés et les critères d'accord de phase dépendent du taux d'ionisation. Il est donc indispensable que l'impulsion perturbatrice soit suffisamment faible pour ne pas modifier le taux d'ionisation. Dans le cas où l'ellipticité maximale est de 0.1, l'amplitude maximale du champ électrique totale passe de 1 à 1.005; changeant le taux d'ionisation de seulement 5 % de sa valeur (calculé suivant la théorie ADK en considérant l'ionisation d'un atome d'Hélium avec une intensité de  $8 \times 10^{14} \text{ W / cm}^2$ ). Sans perturber significativement le processus d'ionisation, cette ellipticité de 0.1 permet de réduire le signal harmonique de 50 % de sa valeur et son effet est donc détectable.

L'ellipticité du champ influence la probabilité d'émission en changeant la probabilité de recombinaison ou, de manière équivalente, la déflexion transverse de l'électron lors de son passage à proximité du noyau. La déflexion transverse de l'électron est en fait proportionnelle à  $\mathcal{E}_{per}(t) / (\omega_1)^2$  (rayon pondéromotif) et non à  $\mathcal{E}_{per}(t)$  seulement<sup>1</sup> ( $\mathcal{E}_{per}(t)$  (3. 2) représente l'enveloppe du champ perturbateur centré à  $\omega_1$ ). Lorsque la fréquence du laser perturbateur est changée pour modifier  $T_{mod}$ , c'est l'ellipticité effective :

---

<sup>1</sup> La déflexion transverse est en fait proportionnelle à  $\alpha \mathcal{E}_{per} / \omega_1^2 + \beta \mathcal{E}_{per} / \omega_1$  mais pour  $\omega_1 = 18^\circ$  (phase produisant les photons les plus énergétiques) la déflexion est principalement multipliée par  $1 / \omega_1^2$ .

$$\epsilon_{\max}^{\text{eff}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{per}}(t)}{\mathcal{E}_0(t)} \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} \right)^2$$

qu'il faut maintenir constante<sup>1</sup> pour assurer une probabilité globale de recombinaison constante et non l'ellipticité  $\epsilon_{\max}$  (3. 5). Pour un fondamental centré à 800 nm et une impulsion perturbatrice centrée à 670 nm (qui correspond à  $T_{\text{mod}} = 2.5 T_0$  et représente typiquement l'écart maximum acceptable<sup>2</sup>) le facteur correctif  $(\omega_1 / \omega_0)^2$  est d'environ 1.4. Avec un champ perturbateur centré à 670 nm, l'ellipticité maximale doit donc être  $\epsilon_{\max} = 0.14$  pour induire le même effet qu'une ellipticité maximale de 10 % autour de 800 nm. Dans ce cas, le champ perturbateur  $\mathcal{E}_{\text{per}}(t) \cos(\omega_1 t + \varphi_{\text{al}})$  perturbe le processus d'ionisation. A l'opposé, une impulsion perturbatrice centrée à 1  $\mu\text{m}$  permet d'obtenir la même période de modulation ( $T_{\text{mod}} = 2.5 T_0$ ) et simultanément de réduire l'amplitude du champ perturbateur nécessaire. Utiliser un champ perturbateur situé du coté infrarouge de l'impulsion fondamentale associé avec une ellipticité maximale de l'ordre de 10 % est donc préférable afin de ne pas perturber le processus d'ionisation.

En principe, la propagation des impulsions laser (fondamentale et perturbatrice) dans le milieu atomique pourrait influencer la mesure de plusieurs manières.

Par exemple, la mesure repose sur le fait que, pour une impulsion laser donnée, la figure de polarisation a une position bien définie par rapport à l'enveloppe de l'impulsion fondamentale. Ceci permet d'assigner un état de polarisation donné à une portion de l'enveloppe (Fig. 3.3). Ceci impose que la figure de polarisation et l'enveloppe de l'impulsion fondamentale se propagent avec la même vitesse. Le milieu émissif (atomes

---

<sup>1</sup> Expérimentalement la valeur à conserver constante est la perturbation moyenne de la probabilité de recombinaison. Ceci peut être évalué grâce au signal obtenu lorsque l'on fait une moyenne sur toutes les positions possibles de la figure de polarisation (moyenne sur plusieurs impulsions perturbées avec une phase variant aléatoirement). Ce signal doit être maintenu constant quelle que soit la longueur d'onde de l'impulsion perturbatrice.

<sup>2</sup> Cette limite de l'écart maximal entre les fréquences est dérivée dans le chapitre concernant la résolution et les limites de cette méthode de mesure.

ou ions) doit donc être très peu dispersif. Cette condition est en fait approximativement réalisée avec les densités atomiques utilisables pour générer des harmoniques lointains.

Par exemple, lorsque tous les atomes d'un gaz ayant une pression de 10 Torr sont ionisés le déphasage induit par la propagation sur une distance  $L$  dans ce plasma entre deux impulsions centrées à  $\omega_0$  et  $\omega_1$  est:

$$\Delta\varphi \sim \frac{\pi}{2} 438 L \left( 1 - \left( \frac{\omega_0}{\omega_1} \right)^2 \right)$$

Pour le cas extrême où  $\omega_0 = 2.35 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$  (800 nm) et  $\omega_1 = 1.88 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$  (1  $\mu\text{m}$ ) conduisant à la période de modulation minimale ( $T_{\text{mod}} = 2.5 T_0$ ), les impulsions doivent se propager sur une longueur de 4 mm pour que le déphasage soit égal à  $\pi/2$ ; Ce déphasage entraîne un déplacement de la figure de polarisation d'une valeur de  $T_{\text{mod}}$  qui détruit toute fluctuation du signal. Dans la pratique le taux d'ionisation est généralement très faible devant un et le déphasage entre ces deux impulsions est faible devant  $\pi/2$ . Dans ce cas on peut donc négliger l'influence de la propagation sur la position de la figure de polarisation<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Il existe une raison plus fondamentale qui permet de négliger la dérive de la figure de polarisation par rapport à l'enveloppe du fondamental lors de leur propagation dans le volume où les harmoniques sont émis.

En effet la génération d'harmoniques lointains est sensible aux déphasages entre le fondamental et les harmoniques lointains : un harmonique d'ordre  $q$  n'est généré que dans un volume de longueur inférieure ou égale à la longueur d'accord de phase (les harmoniques générés dans les autres parties du volume atomique sont annulés par les harmoniques émis en opposition de phase par d'autres parties du milieu atomique). De plus les caractéristiques de propagation des harmoniques et du fondamental sont très différentes (la dispersion du milieu émissif est généralement due aux électrons libres. Les harmoniques lointains sont peu affectés par la dispersion de ce milieu alors que le fondamental est très affecté). Même si la différence entre l'indice du milieu pour l'impulsion fondamentale et pour l'impulsion perturbatrice était aussi grande que la différence d'indice entre le fondamental et les harmoniques lointains, le déphasage entre le fondamental et l'impulsion perturbatrice qui découlerait de leur propagation dans le volume où les harmoniques sont émis serait seulement de  $\pi/q$ . Un déphasage de  $\pi/2$  déplace la figure de polarisation de  $T_{\text{mod}}/2$ ; Un déphasage de  $\pi/q$  entraînerait une erreur dans la mesure de  $T_{\text{mod}}/(2q)$  seulement. Cette estimation de l'erreur faite en négligeant la propagation des impulsions fondamentales et perturbatrices est une surestimation de l'erreur car les caractéristiques de propagation du fondamental et de l'impulsion perturbatrice sont très similaires car leurs longueurs d'ondes sont proches. Le déplacement de la figure de polarisation lors de la propagation dans le volume où l'émission a lieu est plus faible que  $T_{\text{mod}}/(2q)$ . L'incertitude sur la mesure due à la propagation des différentes impulsions, assimilées à des ondes planes, dans le volume où les harmoniques sont générés est négligeable.

Dans le cas de faisceaux Gaussiens, un déphasage supplémentaire géométrique apparaît lors de la propagation. Une dérive de phase de  $\pi/2$  apparaît lorsqu'un faisceau se propage sur une distance de  $2 \times z_r$  de part et d'autre du foyer ( $z_r$  étant la longueur de Rayleigh). Cette dérive de phase influe beaucoup sur la génération d'harmoniques [39] et réduit le volume où les harmoniques sont émis. Là encore, fondamental et impulsion perturbatrice ont des caractéristiques de propagation très similaires et lorsque les deux faisceaux sont focalisés au même foyer avec des waists de même taille, le déphasage maximal durant la propagation dans la zone confocale ( $-z_r < z < z_r$ ) est inférieur à  $13^\circ$  (valeur obtenue pour le cas extrême où une impulsion est centrée à 800 nm et l'autre à 1  $\mu\text{m}$ ). Cela introduit une dérive de la figure de polarisation qui est inférieure à 15 % de la période de modulation considérée. Cette limitation n'est donc pas un problème pour la mesure pourvu que l'on choisisse avec précaution la géométrie des faisceaux.

La limitation majeure de cette technique est imposée par le fait que l'ellipticité doit être approximativement constante pendant une période optique. Cette condition est nécessaire pour pouvoir extrapoler l'évolution Gaussienne (3. 1) du taux d'émission d'harmoniques obtenue avec des ellipticités constantes au cas d'une ellipticité dépendante du temps<sup>1</sup>.

Afin de quantifier l'effet de l'évolution temporelle de l'ellipticité, la figure (3.5) représente le déplacement transverse d'un électron libéré à un instant  $t_0$  vérifiant  $\omega_0 t_0 = 18^\circ$  (électron revenant en  $x = 0$  avec une énergie cinétique maximale) soit dans un champ intense ayant une ellipticité dépendante du temps (3. 3):

$$\varepsilon(t, \varphi_{al}) = 0.1 \sin\left(\frac{\pi(t-t_0)}{T_{mod}} + \varphi_{al}\right)$$

---

<sup>1</sup> Lorsque l'ellipticité évolue trop rapidement la trajectoire de l'électron devient complexe et la probabilité de recombinaison n'est plus uniquement déterminée par l'ellipticité du champ au moment de l'ionisation comme nous l'avons supposé.

soit dans un champ intense ayant une ellipticité constante  $\varepsilon = \varepsilon(t_0, \varphi_{al})$ . Le déplacement transverse de l'électron (lors de son passage en  $x = 0$ ) dans le champ ayant une ellipticité dépendante du temps est une fonction de la phase  $\varphi_{al}$ .

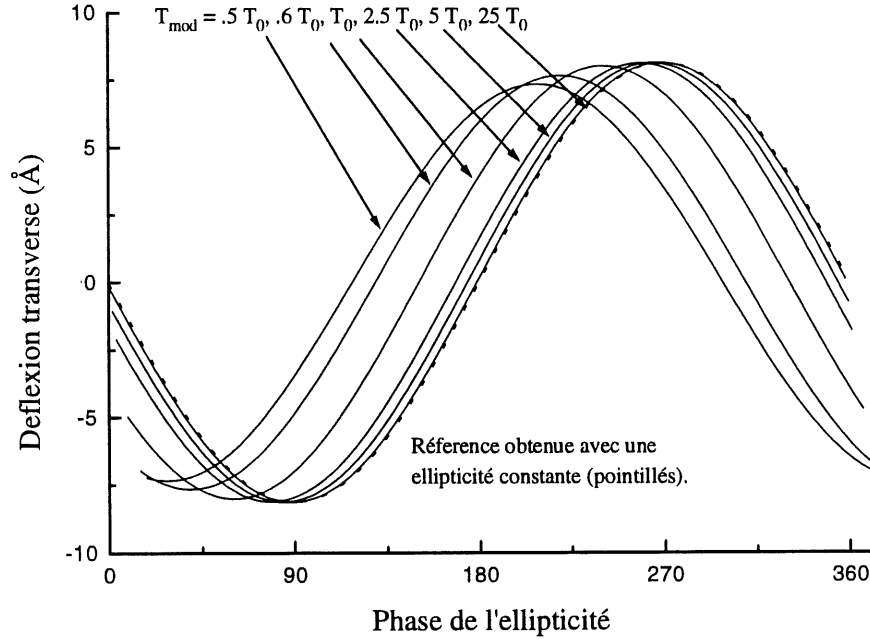


Figure 3.5 : Déflexion transverse de l'électron lors du passage en  $x = 0$  dans un champ ayant une polarisation dépendante du temps  $\varepsilon(t, \varphi_{al}) = 0.1 \sin(\pi(t - t_0)/T_{mod} + \varphi_{al})$  en fonction de la phase  $\varphi_{al}$ . L'électron est libéré à  $\omega_0 t_0 = 18^\circ$  dans le champ électrique  $E_0 \cos(\omega_0 t)$ . Les périodes de modulation de l'ellipticité considérées sont  $0.5 T_0$ ,  $0.6 T_0$ ,  $T_0$ ,  $2.5 T_0$ ,  $5 T_0$  et  $25 T_0$  où  $T_0$  est la période optique du fondamental. La courbe de référence pour laquelle l'ellipticité est constante est représentée en pointillés.

La figure (3.5) montre que les courbes de déflexion obtenues avec une ellipticité dépendante du temps  $\varepsilon(t, \varphi_{al})$  sont principalement translatées par rapport à la courbe de référence obtenue avec une ellipticité constante  $\varepsilon(t_0, \varphi_{al})$ . Pour des périodes de

modulation supérieures ou égales à  $2.5 T_0$  les déflexions obtenues avec une ellipticité dépendante du temps sont très similaires à celles obtenues avec une ellipticité constante. Pour  $\omega_0 t_0 = 18^\circ$ , l'écart entre les déflexions obtenues pour une ellipticité constante et une ellipticité dépendante du temps est inférieur à 20% de la déflexion maximale pour des périodes de modulation supérieures ou égales à  $2.5 T_0$ . Pour une période  $T_{\text{mod}} = T_0$ , cet écart est de 50 % de la déflexion maximale. La déflexion maximale induit une réduction du signal harmonique de 50% (pour une ellipticité maximale de 10%). L'erreur faite en assimilant la déflexion obtenue avec une ellipticité constante avec la déflexion obtenue avec une ellipticité dépendante du temps correspond à une erreur de 25% sur le signal détecté. Cette erreur, comparable avec les fluctuations du signal que l'on veut mesurer, est donc incompatible avec une bonne résolution.



$\Delta\varphi_{al}$	$T_{mod}/T_0$	0.5	0.6	1	2.5	5	25
$\omega_0 t_0$ :							
2°		77°	58°	27°	7°	4°	0°
5°		73°	57°	29°	9°	5°	0°
10°		68°	53°	30°	12°	6°	1°
15°		64°	52°	30°	12°	6°	1°
18°		61°	51°	30°	11°	6°	1°
22°		58°	49°	28°	12°	6°	1°
25°		56°	48°	28°	11°	5°	1°
30°		52°	44°	27°	10°	6°	1°
35°		50°	42°	25°	10°	6°	1°
45°		42°	36°	20°	8°	5°	1°
60°		29°	24°	14°	6°	2°	0°
80°		9°	8°	5°	3°	1°	0°

Table 3.2 : *Dérive des courbes de déflexions obtenues avec une ellipticité dépendante du temps,  $\varepsilon(t)$ , par rapport à la courbe de référence où l'ellipticité est constante dans le temps ( $\varepsilon = \varepsilon(t_0)$ ). La dérive varie avec la période de modulation,  $T_{mod}$  (donnée ici en unité de période optique du fondamental,  $T_0$ ) et avec l'instant,  $\omega_0 t_0$ , où l'électron est libéré dans le champ intense.*

Lorsque l'électron est libéré dans le champ à d'autres instants  $t_0$  ( $\omega_0 t_0 \neq 18^\circ$ ), les courbes de déflexion sont translatées par rapport à la référence d'une valeur  $\Delta\varphi_{al}$  semblable à celle obtenue pour  $\omega_0 t_0 = 18^\circ$ . La valeur de la phase de translation<sup>1</sup>  $\Delta\varphi_{al}$  est indiquée pour ces différents temps dans la table (3.2). Là encore, c'est uniquement pour

<sup>1</sup> Cette valeur est l'écart entre le maximum de la courbe de référence (ellipticité constante) et le maximum de la courbe de déflexion obtenue avec une ellipticité dépendante du temps.

des périodes de modulation supérieures à  $2.5 T_0$  que l'on peut négliger l'erreur faite en assimilant les trajectoires des électrons dans un champ d'ellipticité constante à celles obtenues dans un champ d'ellipticité dépendante du temps. En effet, l'écart de phase maximal acceptable est  $\Delta\phi_{al} = 12^\circ$  puisque cet écart correspond à une erreur de  $\sim 10\%$  sur le signal harmonique<sup>1</sup> qui est faible devant les fluctuations de  $50\%$  que l'on cherche à mesurer. Quel que soit l'instant où l'électron est libéré dans le champ intense, c'est uniquement pour des périodes de modulations supérieures à  $2.5 T_0$  que l'on peut confondre la trajectoire de l'électron dans un champ ayant une ellipticité constante à celle obtenue avec une ellipticité dépendante du temps.

La limite minimale de la période de modulation de l'ellipticité ( $T_{mod} \geq 2.5 T_0$ ) implique que les durées d'impulsions harmoniques que l'on peut mesurer par cette méthode sont supérieures à :

$$\tau_{harm} = \frac{T_{mod\_min}}{2.5}$$

soit :

$$\tau_{harm} \geq T_0$$

Cette méthode permet donc de mesurer des impulsions harmoniques lointaines aussi courte qu'une période optique du fondamental.

### 3. c/ Mise en oeuvre expérimentale.

La mise en oeuvre de cette technique de mesure nécessite de disposer d'une impulsion perturbatrice relativement intense, synchronisée avec l'impulsion principale et centrée à

---

<sup>1</sup> Avec  $\Delta\phi_{al} = 12^\circ$ , l'erreur faite sur la déflexion transverse, en confondant la déflexion avec ellipticité constante ou ellipticité dépendante du temps, correspond à  $20\%$  de la déflexion maximale. La déflexion

une fréquence différente de celle du fondamental. De telles impulsions peuvent maintenant être obtenues par plusieurs méthodes dont la génération de continuum [61] amplifiée et l'amplification paramétrique optique [62]. Les impulsions obtenues sont alors:

- (1) naturellement synchronisées avec le fondamental;
- (2) accordables et,
- (3) le déphasage avec le fondamental est aléatoire [62].

Avec ces techniques de très courtes périodes de modulation de l'ellipticité sont faisables. Par exemple un fondamental centré à 800 nm combiné avec une impulsion perturbatrice centrée soit à 670 nm soit à 1  $\mu\text{m}$  créent une impulsion dont la période de modulation de l'ellipticité est  $T_{\text{mod}} = 2.5 T_0$ . Une telle impulsion est suffisante pour mesurer une impulsion harmonique lointaine ayant la durée minimale mesurable égale à une période optique du fondamental.

Puisque cette méthode de mesure repose sur l'enregistrement des fluctuations d'un signal en présence d'une perturbation, il est nécessaire que les fluctuations du signal non perturbé soient très faibles. Les fluctuations statistiques dues au faible nombre de photons XUV détectés sont réduites si plusieurs harmoniques sont détectés simultanément puisque cela permet d'augmenter le nombre de photons. Les fluctuations dues à des fluctuations de l'intensité du fondamental peuvent elles aussi être réduites en filtrant avec précaution les impulsions laser valides. Ce filtrage peut être fait par exemple en séparant une impulsion fondamentale en deux impulsions identiques pour réaliser deux expériences jumelles. La première consiste à générer des harmoniques avec la demi impulsion fondamentale non perturbée pour sélectionner les impulsions valides. La seconde consiste à générer des harmoniques lointains avec la demi impulsion fondamentale perturbée et à mesurer la durée de l'impulsion harmonique lointaine.

---

maximale correspondant à une réduction de 50 % du signal harmonique lointain (avec  $\epsilon_{\text{max}} \sim 0.1$ ), cette erreur correspond à une erreur sur le signal harmonique émis de l'ordre de 10% du signal.

La technique généralement utilisée pour réduire les fluctuations du signal non perturbé est de moyenner ce signal avec plusieurs impulsions laser successives. Ceci n'est compatible avec notre méthode de mesure que s'il est possible de moyenner aussi le signal obtenu avec plusieurs impulsions perturbées où la figure de polarisation a une position déterminée<sup>1</sup>. Il est possible de connaître la position de la figure de polarisation soit en la fixant soit en la mesurant.

La position de la figure de polarisation est automatiquement fixée lorsque l'impulsion principale et l'impulsion perturbatrice sont toutes deux issues d'une même impulsion ultracourte initiale ayant une bande spectrale suffisamment large. Le déphasage entre les deux impulsions est alors imposé par la géométrie du système et peut être contrôlée. L'amplification de deux impulsions séparées de 100 nm (autour de 800 nm) est maintenant possible [63] ce qui permet d'obtenir des périodes de modulations de l'ellipticité  $T_{\text{mod}} \sim 4 T_0$  et permet donc la mesure d'impulsions harmoniques aussi courtes que 4 fs.

Mesurer la position de la figure de polarisation est aussi possible. En effet, si l'addition de deux champs perpendiculaires de fréquences différentes module temporellement l'ellipticité du champ résultant, l'addition de deux champs parallèles donne lieu à des phénomènes d'interférences et à des battements d'amplitude. Si les deux champs qui interfèrent ont la même amplitude, l'amplitude du champ total oscille entre zéro et un maximum avec une période d'oscillation<sup>2</sup> :

$$T = 2 T_{\text{mod}} = 2 T_{\text{mod}} = \frac{2 \pi}{\omega_1 - \omega_0}$$

Transmettre l'impulsion avec polarisation dépendante du temps au travers d'un polariseur orienté à  $\sim 6^\circ$  de l'axe de polarisation de l'impulsion perturbatrice permet d'égaliser l'amplitude des deux impulsions (à  $\omega_1$  et à  $\omega_0$ ) transmises. Une intercorrélacion de

---

<sup>1</sup> Si la position de la figure de polarisation est identique pour plusieurs impulsions, la perturbation est identique pour toutes ces impulsions.

<sup>2</sup> Ces oscillations sont deux fois plus lentes que les oscillations de l'ellipticité car l'ellipticité est définie comme un nombre positif (la période de la valeur absolue d'un sinus est la moitié de la période du sinus).

l'impulsion transmise avec l'impulsion fondamentale (centrée à  $\omega_0$ ) seule permet ensuite de déterminer la position des maxima de l'enveloppe de l'impulsion présentant des battements et donc de déterminer le déphasage entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion perturbatrice. Une approche similaire pour la détermination complète des états de polarisation d'une impulsion ultracourte a été récemment proposée [64]. Il est donc possible de mesurer le déphasage entre deux impulsions de deux couleurs différentes et ainsi de réaliser la mesure en moyennant le signal obtenu sur plusieurs impulsions perturbées de manière identique.

En résumé dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser la grande sensibilité de la génération d'harmoniques lointains à l'état de polarisation de l'impulsion fondamentale pour mesurer la durée des impulsions harmoniques émises par une impulsion fondamentale linéairement polarisée. Cette technique permet de mesurer des durées d'harmoniques aussi courtes qu'une période optique du fondamental. Si l'ellipticité du fondamental est utilisée pour confiner la génération d'harmoniques à de très courtes durées, une autre méthode est nécessaire pour la mesure des impulsions émises. Le chapitre suivant présente une méthode qui permet la caractérisation d'impulsions XUV ultracourtes quelle que soit la méthode utilisée pour les produire.

#### 4/ Caméra à balayage de fente à résolution sub-femtoseconde.

Les caméras à balayage de fente opérant dans le domaine des XUV sont intéressantes pour la caractérisation d'impulsions ultracourtes. Toutefois, leur résolution est actuellement limitée à environ 1 ps [55] et ne peut être améliorée de plusieurs ordres de grandeur sans changements majeurs. La physique des champs lasers intenses et

l'ionisation atomique permettent d'améliorer cette résolution suffisamment pour pouvoir mesurer des durées inférieures à la femtoseconde.

#### 4.a/ Principe de la mesure.

Comme indiqué dans la section III. 2/ a., le principe de base des caméras à balayage de fente (fig. 3.1) repose sur trois étapes clefs :

- 1) Création d'une impulsion d'électrons identique à l'impulsion lumineuse à caractériser. Cette impulsion d'électrons est créée en irradiant une photocathode qui libère des électrons secondaires peu énergétiques.
- 2) L'impulsion d'électron est accélérée et transportée vers une région où elle peut être analysée. Ce transport doit se faire sans déformation du profil temporel de l'impulsion d'électrons.
- 3) Le profil temporel de l'impulsion d'électrons est caractérisé en mesurant la déflexion transverse induite sur ces électrons par un champ électrique transverse rapidement variable.

Deux facteurs principaux limitent la résolution de cette méthode de mesure :

- 1) La largeur finie de la distribution d'énergies des électrons libérés par la photocathode. A chaque énergie initiale est associé un temps de vol dans la région accélératrice. Une distribution d'énergies initiales entraîne donc un élargissement temporel de l'impulsion d'électrons lors de la phase d'accélération. Typiquement, la distribution d'énergie initiale a une largeur de quelques eV, le potentiel accélérateur est d'approximativement 10 kilovolts et est appliqué sur quelques centimètres. Avec ces caractéristiques, le temps de vol dans la région accélératrice est de quelques nanosecondes et l'impulsion d'électrons est élargie d'environ 500 fs lors de cette étape d'accélération.
- 2) Le temps de montée fini du champ défecteur transverse. La vitesse transverse des électrons lorsqu'ils pénètrent dans la région où règne le champ transverse est

uniquement connue avec une incertitude de  $\sim 10^5 \text{ ms}^{-1}$  définie par les dimensions de la fente ( $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) qui sépare la région accélératrice de la région défectrice. Les champs défecteurs transverses utilisés changent de  $\sim 1 \text{ kV}$  en  $100 \text{ ps}$  et nécessitent  $\sim 20 \text{ fs}$  pour modifier la vitesse transverse de l'électron de  $10^5 \text{ ms}^{-1}$ .

Deux modifications majeures permettent d'améliorer les performances des caméras à balayage de fentes pour obtenir une résolution attoseconde. Tout d'abord, afin d'éviter les limitations dues au transport de l'impulsion d'électrons, il est possible de créer l'impulsion d'électrons directement dans la région où est appliqué le champ défecteur. Ceci est possible en utilisant un gaz d'atome en tant que photocathode. Les atomes neutres ne sont pas affectés par le champ défecteur mais le mouvement des électrons libérés par l'impulsion XUV (à caractériser) est imposé par le champ défecteur. La seconde modification consiste à utiliser une impulsion laser basse fréquence intense en tant que champ défecteur. Dans ce cas, il n'y a pas de constantes de temps électronique pour restreindre le temps de montée du champ défecteur. A titre d'exemple, le champ électrique d'un laser  $\text{CO}_2$  (centré à  $\lambda_0 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) à un temps de montée égal à une fraction de sa période optique ( $T_0 = 33 \text{ fs}$ ). Cette échelle de temps est appropriée pour l'observation de phénomènes sub-femtosecondes. Par ailleurs, utiliser un champ laser comme champ défecteur permet d'avoir un champ à mesurer (XUV) et un champ défecteur qui se propagent simultanément. Si ces deux champs se propagent avec des caractéristiques de propagation similaires (même direction de propagation, même indice), ceci permet de les faire interagir dans un volume important tout en conservant une bonne résolution.

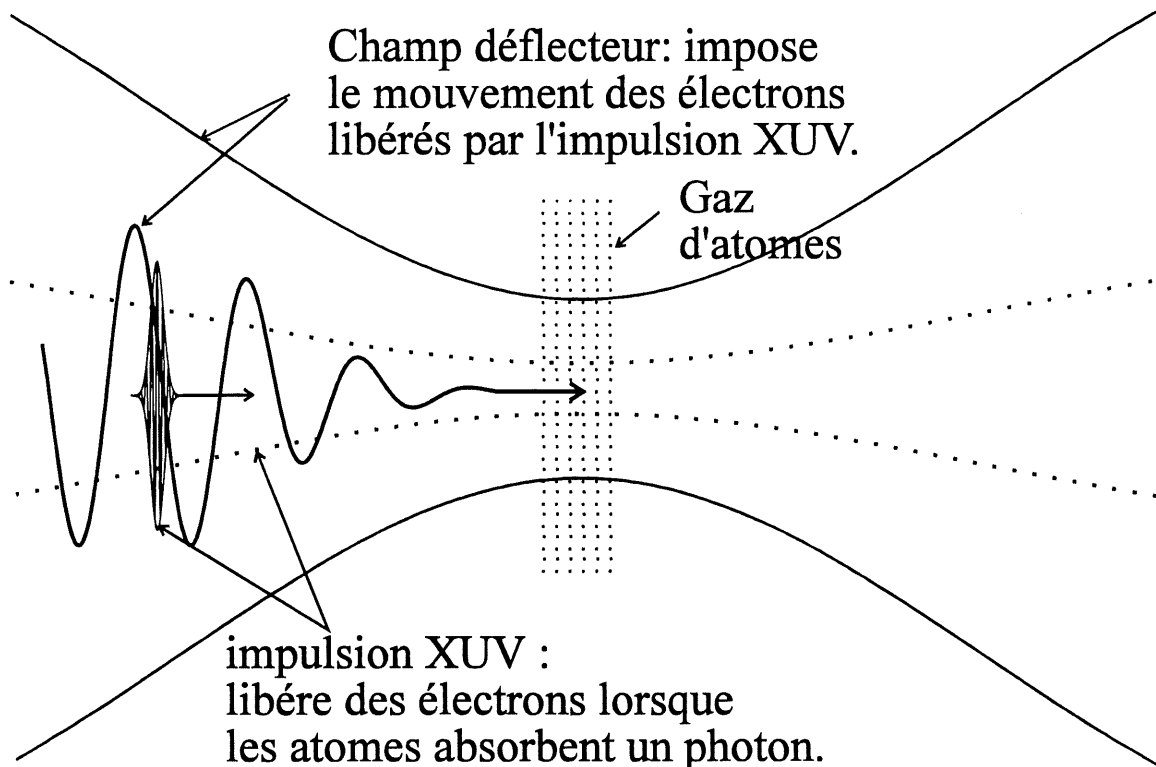


Figure 3.6 : Schéma de principe de la camera à balayage de fente à résolution attoseconde. Une impulsion XUV ultracourte se propage dans la même direction qu'une impulsion intense basse fréquence. L'impulsion XUV ionise un gaz d'atome. Le mouvement des électrons libérés est imposé par le champ déflecteur intense basse fréquence.

Même avec ces modifications importantes, le principe de la mesure (Fig. 3.6) reste celui de la caméra à balayage de fente: une impulsion ultracourte XUV ionise des atomes de gaz par absorption d'un photon et crée ainsi une impulsion d'électrons identique à elle-même. Cette impulsion d'électrons est ensuite analysée à l'aide d'un champ déflecteur rapidement variable (le champ basse fréquence intense).



Dans le domaine semi-classique,  $\hbar\omega \ll I_p \ll U_p$  (chapitre II. 2/), l'instant où a lieu l'ionisation d'atomes dans un champ intense peut être connu grâce aux caractéristiques du mouvement des photo-électrons. Dans un champ intense,  $\vec{E}(t)$  d'ellipticité  $\epsilon(t)$ , assimilable à une onde plane:

$$\vec{E}(t) = E_0(t) \{ \cos(\omega t) \vec{x} + \epsilon(t) \sin(\omega t) \vec{y} \} \quad (3. 7)$$

un électron libéré à  $t_0$ , avec une énergie cinétique initiale  $E_{c0} = \frac{1}{2} m (V_{0x}^2 + V_{0y}^2)$ , évolue avec la vitesse:

$$\vec{V}(t) = \{ V_m(t) \sin(\omega t) - V_m(t_0) \sin(\omega t_0) + V_{0x} \} \vec{x} + \{ -\epsilon(t) V_m(t) \cos(\omega t) + \epsilon(t_0) V_m(t_0) \cos(\omega t_0) + V_{0y} \} \vec{y} \quad (3. 8)$$

avec :

$$V_m(t) = \frac{qE_0(t)}{m\omega}.$$

Ce mouvement classique de l'électron est la somme d'un mouvement de dérive et de rapides oscillations à la fréquence du champ intense.

Lorsque le champ intense est ultracourt, les termes oscillants s'annulent quand le champ disparaît [20, 22] (l'énergie d'oscillation est réémise par diffusion Thomson stimulée [23]). Dans cette limite des impulsions courtes<sup>1</sup>, l'électron ne conserve que sa vitesse de dérive lorsque le champ intense s'annule. Cette vitesse de dérive est (2. 9, page 9):

$$\vec{V}_d(t_0) = \{ - V_m(t_0) \sin(\omega t_0) + V_{0x} \} \vec{x} + \{ \epsilon(t_0) V_m(t_0) \cos(\omega t_0) + V_{0y} \} \vec{y} \quad (3. 9)$$

Lorsque tous les paramètres qui caractérisent le champ intense sont connus, mesurer cette vitesse de dérive permet de connaître l'instant où l'électron détecté a été libéré dans le champ intense. Cette vitesse de dérive ne peut généralement être connue qu'avec une

---

<sup>1</sup> Lorsque le champ intense est un champ ultracourt, le champ laser est réellement assimilable à une onde plane.

incertitude égale à la vitesse initiale de l'électron ( $V_{0x}$  et  $V_{0y}$ ). Cette incertitude fixe la résolution de cette méthode de mesure<sup>1</sup>. Dans ce qui suit, nous considérons que la vitesse initiale de l'électron est plus faible que la vitesse de dérive fournie par le champ défecteur.

L'équation (3. 8) indique que l'instant,  $t_0$ , où l'électron est libéré dans le champ intense influence le mouvement de dérive de l'électron via trois paramètres:  $\omega t_0$ ,  $V_m(t_0)$  et  $\varepsilon(t_0)$ . Lorsque l'impulsion XUV déclenche l'ionisation en présence d'un champ intense basse fréquence, l'évolution connue de ces trois paramètres permet d'obtenir les instants où les photo-électrons sont libérés et donc de déterminer le profil temporel de l'impulsion XUV. Ces trois paramètres  $\omega t_0$ ,  $V_m(t_0)$  et  $\varepsilon(t_0)$  changent avec des temps typiques d'évolution différents. Chacun de ces paramètres peut être utilisé pour mesurer des durées similaires à leur temps caractéristique d'évolution. Les paragraphes suivants illustrent l'utilisation de ces différents paramètres pour les cas où la durée de l'impulsion XUV à mesurer ( $\tau_{XUV}$ ) est 1) inférieure, puis 2) supérieure, à la période optique,  $T_0$ , du champ défecteur intense.

---

<sup>1</sup> L'influence de cette incertitude est explicitement considérée dans le chapitre concernant la résolution de cette méthode de mesure.

Une incertitude  $\delta\omega$ , sur la valeur de la fréquence du champ deflecteur  $\omega$ , entraîne aussi une erreur  $\delta V_m$  sur la mesure de  $V_m$ . Puisque la fréquence d'une impulsion ultracourte est mal définie, ceci constitue une source d'erreur potentielle. Toutefois cette erreur est faible si l'impulsion défectrice est suffisamment longue. Pour une durée d'impulsion  $\tau$  la largeur spectrale est :

$$\delta\omega = 0.315 \frac{2\pi}{\tau}$$

l'erreur sur  $V_m$  :

$$\frac{\delta V_m}{V_m} = \frac{\delta\omega}{\omega}$$

est donc inférieure à 1 % dès que  $\tau$  est supérieure à 30 périodes optiques. Cette source d'erreur peut donc facilement être rendue négligeable et est ignorée ici.

#### 4. b/ Mesure de durées inférieures à la période optique du champ défecteur.

Le paramètre utilisable pour mesurer des impulsions plus courtes que la période optique du champ défecteur est la phase du champ ( $\omega t_0$ ) à l'instant où les électrons sont libérés. Cette phase détermine la vitesse de dérive des photo-électrons (3. 9). La mise en évidence expérimentale de ce phénomène nécessite de pouvoir ioniser des atomes en un temps négligeable devant la période optique du champ défecteur. Dans la limite des impulsions longues (II/ 2. b), l'influence de la phase sur la vitesse de dérive des photo-électrons a été observée par Tate et al. [24] dans une expérience où des photo-électrons sont libérés dans un champ intense Ghz à une phase connue du champ. La distribution d'énergie des photo-électrons varie bien en accord avec le modèle présenté. Cette variation de la vitesse de dérive des photo-électrons avec la phase du champ peut être utilisée avec un champ polarisé linéairement ou circulairement.

##### *i./ Champ défecteur polarisé circulairement.*

Lorsque les photo-électrons sont libérés dans un champ défecteur polarisé circulairement, leurs vitesses de dérive ont une amplitude fixe mais sont orientées suivant des directions,  $\theta(t_0)$ , qui changent avec l'instant d'ionisation. Lorsque les électrons sont émis sans vitesse initiale,  $\theta(t_0)$  est perpendiculaire à la direction du champ électrique à l'instant  $t_0$  (3. 9). La direction du mouvement de dérive de ces électrons suit donc le champ et tourne de  $2\pi$  en une période optique du champ défecteur. Pour une impulsion XUV plus courte que la période optique du champ défecteur, enregistrer la distribution angulaire du spectre de photo-électrons permet donc de mesurer la durée de l'impulsion

ionisante. Le principe de cette mesure est schématisé dans la figure (3.7).

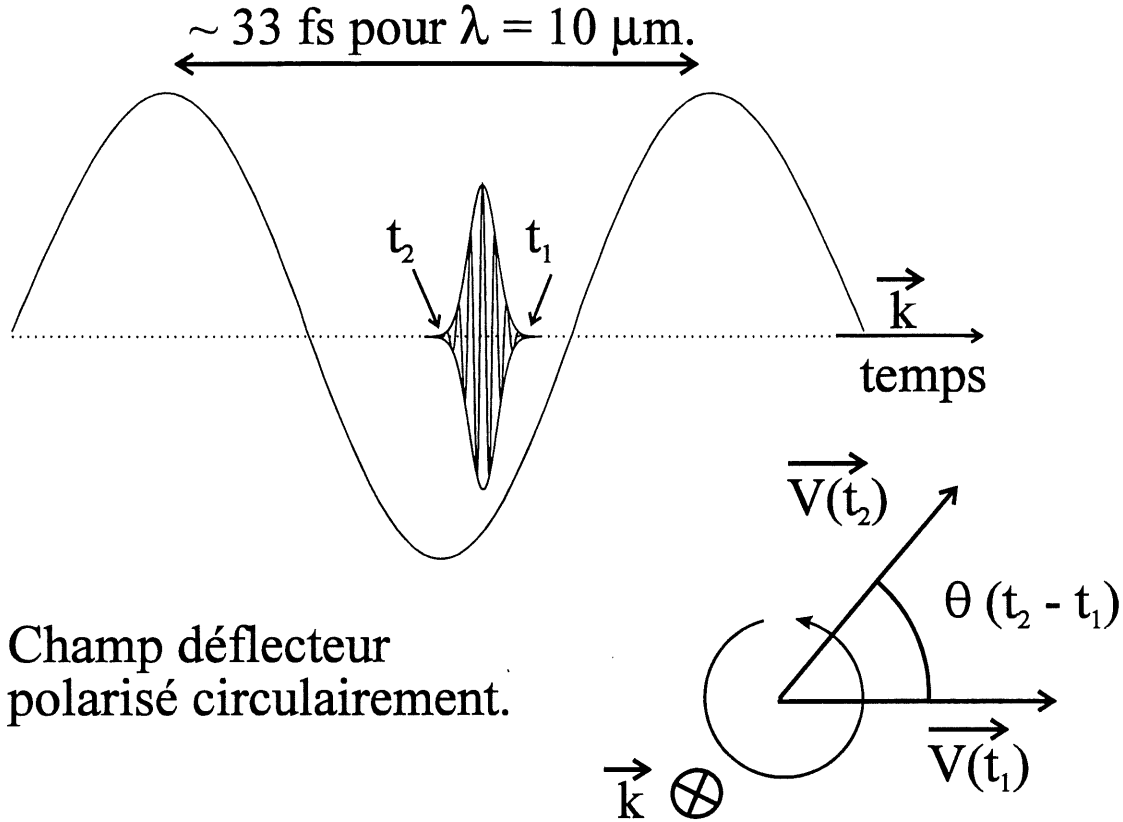


Figure 3.7 : Schéma de principe de la mesure reposant sur l'utilisation d'un champ déflecteur polarisé circulairement. L'impulsion XUV et le champ déflecteur se propagent suivant la même direction. Les électrons libérés par l'impulsion XUV ont une vitesse de dérive orientée suivant une direction définie par rapport à la direction du champ à l'instant où ils sont libérés. La distribution angulaire des photo-électrons permet d'obtenir le profil temporel de l'impulsion ionisante.

La période optique connue du champ déflecteur donne une échelle de temps absolue pour la mesure et aucune calibration n'est nécessaire. Pour un champ déflecteur obtenu avec un laser CO<sub>2</sub> ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ), la période optique est de 33 fs. Cette période optique

convient pour des mesures de durées de l'ordre de la femtoseconde ou moins puisque une durée de 1 fs correspond à une distribution angulaire large de  $12^\circ$ . Mesurer des distributions angulaires permet de réaliser la mesure dans un volume de gaz où l'amplitude du champ défecteur n'est pas uniforme ; cela évite d'avoir à confiner le volume d'interaction.

Lorsque les photo-électrons sont émis avec une vitesse initiale non nulle ( $E_{c0} = h\nu_{XUV} - I_p \neq 0$ ), la direction  $\theta(t_0)$  n'est pas uniquement déterminée par la direction du champ à  $t_0$  mais a une largeur,  $\delta\theta$ , non nulle. Cette largeur induit une incertitude sur la mesure et limite la résolution. En notant  $V_m(t_0)$  la vitesse de dérive d'un électron libéré sans vitesse initiale on a :

$$\delta\theta \sim A \tan \left( \frac{\sqrt{2 E_{c0} / m}}{V_m(t_0)} \right)$$

et la résolution est alors limitée à  $\delta\tau = T_0 \delta\theta / 2\pi$ . Pour obtenir une résolution de 100 as en utilisant le champ d'un laser  $CO_2$  ( $T_0 = 33$  fs) il est donc nécessaire d'avoir  $\delta\theta \sim 1^\circ$ , ce qui n'est possible que si l'énergie de dérive est très supérieure à l'énergie initiale des photo-électrons.

## *ii./ Champ défecteur polarisé linéairement.*

Il est aussi intéressant d'utiliser un champ défecteur linéairement polarisé lorsque la durée de l'impulsion à mesurer est inférieure à un quart de la période optique du champ défecteur ( $T_0/4$ ). En effet, dans un champ basse fréquence polarisé linéairement, un photo-électron émis sans vitesse initiale est éjecté suivant l'axe de la polarisation. Dans un champ linéairement polarisé, c'est la norme de la vitesse de dérive qui est imposée par

l'instant d'ionisation,  $t_0$ . Mesurer une vitesse dans une direction donnée peut se faire simplement en utilisant un détecteur ayant uniquement une résolution temporelle.

Lorsque les photo-électrons sont émis avec une vitesse initiale non nulle dont la norme est connue, un détecteur ayant simultanément une résolution temporelle et spatiale permet de mesurer la vitesse,  $V_{0y}$ , de chaque électron détecté suivant l'axe perpendiculaire à la polarisation du champ défecteur. Connaissant l'énergie totale avec laquelle cet électron est initialement libéré (avec une incertitude égale à la largeur du spectre de l'impulsion XUV), on peut en déduire la norme de la vitesse initiale,  $V_{0x}$ , suivant l'axe de la polarisation. Ces vitesses peuvent être définies avec une incertitude imposée par la largeur du spectre de l'impulsion XUV. Connaître  $V_{0x}$  et  $V_{0y}$  permet de connaître la valeur de la vitesse de dérive due uniquement au champ défecteur avec une incertitude minimale. Minimiser cette incertitude permet de maximiser la résolution de la mesure.

Mesurer la vitesse initiale des électrons de cette manière n'est possible que si les électrons libérés sans vitesse initiale sont éjectés dans la direction de la polarisation. Dans le cadre de l'ionisation par effet tunnel dans un champ basse fréquence, la largeur de la distribution angulaire des électrons éjectés a été considérée par Delone *et al* [65]. Pour la configuration expérimentale considérée par la suite, cette distribution a une largeur de  $2^\circ$  et ne pose pas de problème puisque les largeurs spectrales d'impulsions XUV ultracourtes sont généralement de plusieurs électronvolts et conduisent à une incertitude supérieure.

Utiliser un champ défecteur polarisé linéairement a plusieurs inconvénients importants. Tout d'abord (à l'opposé du cas où un champ polarisé circulairement est utilisé) il n'y a pas de calibration automatique de l'échelle des temps. Une calibration basée sur la mesure simultanée de plusieurs impulsions séparées par un délai fixe est donc nécessaire. Si le champ défecteur est suffisamment stable, il est aussi possible de faire cette calibration en répétant la mesure plusieurs fois pour connaître l'amplitude maximale du champ

défecteur. Connaissant cette amplitude maximale, il est possible d'utiliser la variation sinusoïdale connue du champ électrique pour la calibration d'une mesure particulière. Le second inconvénient vient du fait que la vitesse n'est une fonction linéaire du temps uniquement autour des instants où la vitesse est la plus faible. Cela doit être pris en compte dans l'interprétation des résultats et empêche d'utiliser les impulsions où l'énergie de dérive des photo-électrons est maximale.

Ces deux techniques permettent de faire des mesures d'impulsions isolées uniquement et non de faire une mesure sur plusieurs impulsions successives si la phase du champ défecteur n'est pas fixée par rapport à l'enveloppe de l'impulsion à mesurer. Toutefois, il est maintenant possible de générer des impulsions infrarouges ultracourtes grâce à la rectification optique en utilisant l'enveloppe d'impulsions visibles ultracourtes [11]. La phase de ces impulsions est fixe par rapport à l'enveloppe de l'impulsion visible. Si cette même impulsion visible est utilisée pour générer l'impulsion XUV (harmoniques lointains), la phase du champ infrarouge est fixe par rapport à l'enveloppe de l'impulsion XUV. Si la phase du champ défecteur est fixe (ou connue<sup>1</sup>) par rapport à l'impulsion XUV, il devient possible de faire une mesure en moyennant le signal obtenu sur plusieurs impulsions successives.

---

<sup>1</sup> Les impulsions infrarouges générées par rectification optique sont peu intenses. Pour utiliser ces impulsions infrarouges en tant que champ défecteur, il est donc nécessaire de les amplifier. Une amplification de ces impulsions suffisamment fiable pour conserver la relation de phase, l'impulsion amplifiée peut directement être utilisée comme champ défecteur. Toutefois conserver la phase lors de l'amplification semble difficile. Si l'amplification ne conserve pas la phase, il est possible de mesurer la phase de l'impulsion amplifiée en inter-corrélant une partie de l'impulsion amplifiée avec l'impulsion basse fréquence de référence directement obtenue par rectification optique.

#### 4. c/ Mesure de durées supérieures à la période optique du champ défecteur.

Lorsque les impulsions à caractériser sont plus longues que la période optique du champ défecteur, il est impossible d'utiliser les variations de sa phase pour la mesure. Les seuls paramètres utilisables sont alors l'amplitude ou l'ellipticité du champ défecteur.

##### *i./ Champ défecteur polarisé circulairement.*

Lorsque le champ défecteur est polarisé circulairement, l'énergie de dérive d'un électron libéré à  $t_0$  est  $E_d(t_0) = \frac{1}{2} m V_m^2(t_0) = 2 U_p(t_0)$ . Pour une fréquence donnée, cette énergie est déterminée par l'amplitude du champ à  $t_0$ . Lorsque l'évolution temporelle de l'enveloppe du champ défecteur est connue, mesurer la distribution d'énergies des photo-électrons permet de mesurer la durée de l'impulsion ionisante (Fig. 3.8).

L'inconvénient principal d'une mesure reposant sur l'énergie cinétique des photo-électrons est que tous les photo-électrons doivent être créés dans un volume où l'amplitude du champ est uniforme. Afin d'avoir une bonne résolution, ceci oblige à limiter le volume où l'ionisation peut avoir lieu (par exemple en limitant le volume où le gaz est émis et en focalisant le faisceau XUV dans un volume bien plus faible que le volume où le faisceau défecteur est focalisé).



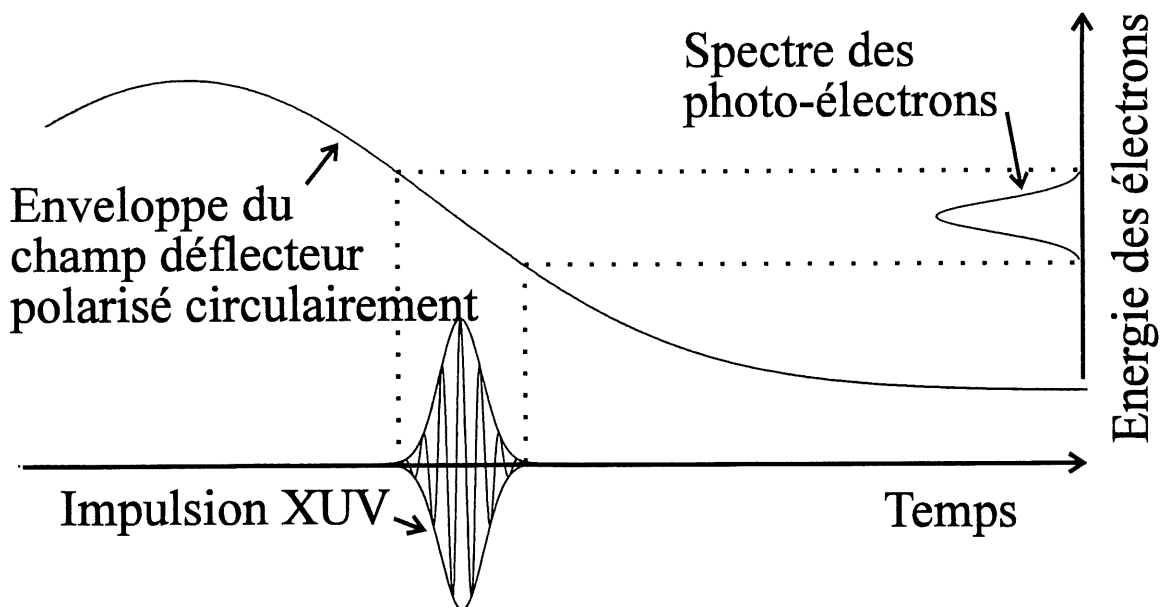


Figure 3.8 : Schéma de principe de la mesure lorsqu'un champ déflecteur polarisé circulairement est utilisé. L'énergie des photo-électrons libérés, à un instant  $t_0$ , par l'impulsion XUV est déterminée par l'amplitude du champ déflecteur à cet instant. Le profil temporel de l'impulsion XUV définit la distribution des temps auxquels les photo-électrons sont émis et cette distribution se retrouve dans la distribution d'énergie des photo-électrons.

## ii./ Polarisation linéaire tournante.

Une mesure basée sur la déflexion angulaire des photo-électrons a l'avantage de ne pas trop restreindre le volume d'interaction. En effet l'amplitude maximale du champ peut changer sans modifier le signal détecté. Dans un champ déflecteur polarisé linéairement les photo-électrons sont principalement éjectés suivant l'axe de la polarisation. Toutefois il est possible de créer une impulsion déflectrice polarisée linéairement mais dont la

direction de polarisation change avec le temps<sup>1</sup>. Dans ce cas, enregistrer la distribution angulaire des photo-électrons permet d'obtenir le profil de l'impulsion ionisante en connaissant le taux de rotation de la direction de polarisation.

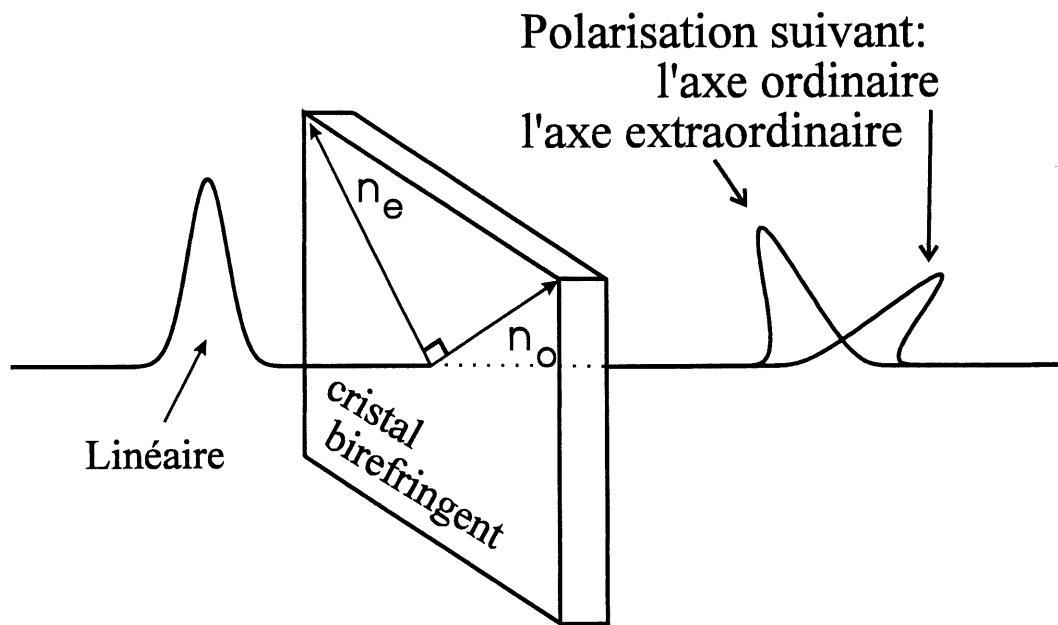


Figure 3.9 : Création d'une impulsion ultracourte dont la polarisation change avec le temps. Lorsque l'épaisseur du cristal birefringent est choisie pour que les deux impulsions émergentes oscillent en phase, le champ total est polarisé linéairement et sa direction de polarisation change avec le temps.

La figure (3.9) illustre une technique pour obtenir une impulsion polarisée linéairement et dont la direction de polarisation dépend du temps. Il suffit de transmettre une impulsion de longueur  $\tau$  au travers d'un cristal biréfringent qui induit un délai  $\sim \tau$  entre les deux impulsions émergentes suivant ses deux axes. En choisissant l'épaisseur du cristal pour

<sup>1</sup> La polarisation est linéaire si la direction de la polarisation ne change pas significativement pendant une période optique. La forme générale d'un tel champ est :

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi) \vec{v}(t)$$

où  $\vec{v}(t)$  est un vecteur unitaire ayant une direction qui change lentement par rapport à une période optique.

que les deux polarisations émergentes oscillent en phase on obtient un champ total polarisé linéairement. Sa direction de polarisation est imposée par le rapport entre les enveloppes des deux impulsions émergentes du cristal et change avec le temps [48].

Ces deux techniques reposant sur des variations de l'enveloppe du champ défecteur, permettent de réaliser des mesures en moyennant sur plusieurs impulsions pourvu que l'enveloppe du champ soit suffisamment stable et synchronisée avec l'impulsion XUV. Dans le cas où l'impulsion XUV à mesurer est une impulsion harmonique lointaine, le fondamental est automatiquement synchronisé et peut être utilisé en tant que champ défecteur basse fréquence. Toutefois dans ce cas la résolution que l'on peut obtenir est supérieure à la femtoseconde car les énergies de dérive que l'on peut obtenir sont relativement faibles. Pour des atomes d'Hélium<sup>1</sup> l'intensité maximale d'un champ défecteur linéairement polarisé d'environ 100 fs est limité à  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ W / cm}^2$  par la nécessité de ne pas ioniser les atomes. Pour une longueur d'onde de 800 nm, l'énergie de dérive des photo-électrons est alors de 60 eV. L'énergie initiale des photo-électrons n'est alors pas négligeable et limite la résolution de la mesure. La résolution de ces techniques de mesure est considérée dans le chapitre suivant.

#### 4. d/ Résolution et limites de la caméra à balayage de fente attoseconde.

Le principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente nécessite de remplir simultanément trois conditions pour pouvoir caractériser l'impulsion XUV de manière fiable.

---

Le cas d'une polarisation circulaire est très différent puisqu'alors la direction du champ électrique change de  $2\pi$  sur une période optique.

<sup>1</sup> En règle générale c'est l'atome le plus intéressant à utiliser car son potentiel d'ionisation est le plus élevé de tous les atomes neutres ce qui permet d'utiliser un champ défecteur très intense.

(1) l'impulsion XUV doit créer une parfaite réplique électronique d'elle même. Ceci nécessite que le taux d'ionisation soit constant pour tout le spectre de l'impulsion XUV. Pourvu que le spectre de l'impulsion XUV ne soit pas trop large ( $\leq 10$  eV) cette condition est approximativement remplie lorsque l'atome utilisé comme photocathode est l'Hélium. En effet, même lorsque l'énergie des photons est proche du seuil d'ionisation de l'Hélium ( $I_p = 24.59$  eV), une largeur du spectre de 10 eV (de 25 eV à 35 eV) change la section efficace d'ionisation d'un facteur  $\sim 2$  seulement [66] ( $\sigma$  varie de  $\sim 4 \text{ Mb} = 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  à  $\sim 7 \text{ Mb}$ ).

(2) Cette technique de mesure repose sur un champ défecteur qui se propage dans la même direction que le champ XUV à caractériser. Afin de pouvoir négliger les effets dus à leur propagation (déphasage, délai entre les deux impulsions), les deux champs doivent avoir exactement les mêmes caractéristiques de propagation dans le milieu où ils sont mesurés. Toutefois, les pressions typiques de gaz d'atomes (de l'ordre de quelques Torr), la longueur d'interaction (de quelques millimètres) et le faible taux d'ionisation (quelques centaines d'électrons sont créés) permettent généralement de considérer que la propagation des deux faisceaux se fait avec les caractéristiques de la propagation dans le vide.

(3) Il est nécessaire que les caractéristiques du spectre des photo-électrons soient principalement déterminées par le champ défecteur intense. Ceci est réalisé lorsque l'énergie initiale de l'électron ( $E_{c0} = h\nu - I_p$ ) est négligeable devant l'énergie fournie par le champ défecteur  $E_d(t_0)$ . Le chapitre suivant considère l'influence de cette énergie initiale de l'électron (lorsque  $E_{c0} < E_d(t_0)$ ) sur la résolution de la mesure.

Lorsque les vitesses initiales,  $\vec{V}_0$  ( $E_0 = \frac{1}{2}mV_0^2$  est l'énergie cinétique initiale correspondante) des photo-électrons sont distribuées de manière isotrope sans le champ défecteur, les vitesses de dérive des photo-électrons dues au champ défecteur,  $V_d$  ( $E_d$  est

l'énergie de dérive correspondante) ne sont connues qu'à  $\bar{V}_0$  près. La vitesse de ces photo-électrons est alors bornée par  $V_d(t_0, \bar{V}_0 = \bar{0}) - |\bar{V}_0|$  et  $V_d(t_0, \bar{V}_0 = \bar{0}) + |\bar{V}_0|$  et la distribution des vitesses à une largeur :

$$\delta V_d(t_0) = \sqrt{\langle \bar{V}^2 \rangle - \langle \bar{V} \rangle^2} = |\bar{V}_0| \quad (3.10)$$

La largeur<sup>1</sup> de la distribution d'énergies cinétiques est :

$$\delta E_d(t_0) = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{\frac{4}{3}} \sqrt{E_0 E_d} \approx \sqrt{E_0 E_d} \quad (3.11)$$

La largeur de ces distributions impose la limite de résolution de cette méthode de mesure qui est égale au temps,  $\tau$ , nécessaire pour modifier l'énergie (ou la vitesse) des photo-électrons d'une valeur supérieure à  $\delta E_d$  (ou  $\delta V_d$ ).

Supposer que la vitesse initiale des électrons est distribuée de manière isotrope conduit à une largeur de distribution maximale et donc permet d'obtenir une estimation pessimiste du pouvoir de résolution de la mesure. Dans le cas particulier où la vitesse des photo-

---

<sup>1</sup> Un électron initialement libéré avec une vitesse  $\bar{V}_0$  et qui acquiert une vitesse supplémentaire  $\bar{V}_d$  a une vitesse totale égale à  $\bar{V} = \bar{V}_0 + \bar{V}_d$ . Son énergie cinétique est donc :  $E = \frac{1}{2} m (\bar{V}_0 + \bar{V}_d)^2$ . L'écart

quadratique :  $\sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$  associé à cette énergie est:

$$\sigma_E = m \sqrt{\langle (\bar{V}_0 \bar{V}_d)^2 \rangle - \langle \bar{V}_0 \bar{V}_d \rangle^2}.$$

Lorsque  $\bar{V}_0$  est supposée isotropiquement distribuée (et  $\bar{V}_d$  est supposée alignée suivant l'axe  $\bar{x}$ ) cet écart

quadratique s'écrit:  $\sigma_E = m \sqrt{\int (V_0 V_d \sin(\varphi) \cos(\theta))^2 \frac{d\Omega}{4\pi}}$

soit, avec  $d\Omega = \sin(\varphi) d\varphi d\theta$  :

$$\begin{aligned} \sigma_E &= m \sqrt{\int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} (V_0 V_d)^2 \sin^3(\varphi) \cos^2(\theta) \frac{d\varphi d\theta}{4\pi}} \\ &= m \sqrt{\frac{V_0^2 V_d^2}{3}} = \sqrt{\frac{4}{3}} \sqrt{E_0 E_d} \end{aligned}$$

électrons émis sans champ déflecteur est perpendiculaire au champ déflecteur polarisé linéairement la distribution d'énergie a une largeur<sup>1</sup> :

$$\delta E_d(t_0) = \sqrt{\frac{4}{15}} \sqrt{E_0 E_d} \quad (3.12)$$

environ 2.2 fois plus faible que la valeur donnée par la relation (3.11) et permet d'obtenir une meilleure résolution.

Dans le cas où la phase du champ déflecteur est utilisée pour la mesure, l'énergie de dérive varie entre zéro et l'énergie maximale,  $E_{d\_max}$ , en un quart de la période optique  $T_0$ . Lorsque la déviation angulaire est utilisée, c'est la composante de la vitesse de dérive suivant un axe qui passe de zéro à  $V_{max}$  en  $T_0/4$ . En notant  $E_{d\_max} = n E_0$  (ou  $V_{max} = \sqrt{n} V_0$ ), le temps nécessaire pour changer l'énergie (ou la vitesse) de dérive de  $\delta E_d$  (ou  $\delta V_d$ ) est :

$$\tau_{res} \sim \frac{T_0}{2\pi\sqrt{n}}.$$

En combinant cette valeur de  $\tau_{res}$  avec :  $E_{d\_max} = \frac{q^2 E_{max}^2}{2m\omega^2}$ ,  $T_0 = \frac{2\pi}{\omega}$  et  $I = \frac{E_{max}^2}{2 \times Z_0}$  (I étant

l'intensité du champ déflecteur et  $Z_0 = 377$  Ohm l'impédance du vide), on obtient:

$$\tau_{res}(fs) = 1.22 \sqrt{\frac{E_0(eV)}{I(TW/cm^2)}}. \quad (3.13)$$

---

<sup>1</sup> Si  $\bar{V}_0 n$  n'est pas distribuée isotropiquement mais est distribuée suivant une loi en  $\cos^2(\phi)$  (qui correspond à l'ionisation à un photon depuis un état "s" avec une impulsion linéairement polarisée) l'écart quadratique devient:

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{4}{15}} \sqrt{E_0 E_d}$$

Afin d'optimiser cette résolution, il est possible de réduire l'énergie cinétique initiale,  $E_0$ , en choisissant un atome ayant un potentiel d'ionisation proche de l'énergie des photons XUV. La largeur spectrale de l'impulsion à caractériser (largeur en énergie:  $\delta E$ ), impose une limite inférieure pour l'énergie cinétique :  $E_0 = \delta E$ . Dans ces conditions, la limite de résolution devient:

$$\tau_{\text{res}}(\text{fs}) = 1.22 \sqrt{\frac{\delta E(\text{eV})}{I(\text{TW} / \text{cm}^2)}} \quad (3. 14)$$

Comme indiqué dans la section où est présentée la méthode utilisant un champ défecteur polarisé linéairement, il est aussi possible de réduire l'incertitude sur l'énergie initiale des photo-électrons en utilisant un détecteur avec résolution temporelle et spatiale. Dans ce cas, la résolution obtenue est aussi celle indiquée en (3. 14).

Pour une impulsion XUV ayant une largeur de spectre donnée, il est nécessaire d'avoir une intensité aussi grande que possible pour améliorer la résolution. Toutefois cette intensité est limitée par le fait que l'impulsion défectrice seule ne doit pas ioniser les atomes. Il est donc intéressant d'utiliser un atome ayant un potentiel d'ionisation aussi élevé que possible. L'Hélium ( $I_p = 24.59 \text{ eV}$ ) est souvent le plus approprié. D'après la formule de Ammosov, Delone et Krainov [17] (2.5), le taux d'ionisation dû au champ défecteur est négligeable<sup>1</sup>,  $W_{\text{ADK}} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ , pourvu que:

$$\mathcal{E}_{\text{max}}(\text{V m}^{-1}) \leq 1.64 \times 10^8 I_p^{3/2}(\text{eV})$$

ou encore,

$$I(\text{TW}/\text{cm}^2) \leq 3.6 \times 10^{-3} I_p^3(\text{eV}).$$

---

<sup>1</sup> Cette valeur  $W_{\text{ADK}} \sim 1 \text{ s}^{-1}$  est très restrictive; dans certain cas une valeur supérieure du taux d'ionisation peut être utilisée car les photo-électrons créés par ionisation tunnel en raison du champ intense ont une énergie spécifique et peuvent être séparés des électrons dus à l'impulsion XUV. La résolution obtenue avec ce critère est donc, dans certains cas, une sous-estimation de la résolution que l'on peut obtenir. L'estimation des champs limites est valable uniquement pour des potentiels d'ionisation proches de celui de l'Hélium (24.59 eV).

Cette valeur arbitraire de  $W_{\text{ADK}} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ , est uniquement imposée par le fait que les photo-électrons doivent être majoritairement créés par l'impulsion XUV. Plus le flux de ces photons est grand, moins la condition sur l'amplitude du champ défecteur est restrictive. Lorsque l'intensité maximale du champ défecteur remplit la condition  $W_{\text{ADK}} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ , la limite de résolution est :

$$\tau_{\text{res}}(\text{fs}) = 20 \sqrt{\frac{\delta E(\text{eV})}{I_p^3(\text{eV})}} \quad (3.15)$$

Dans des conditions expérimentales réalistes, le champ défecteur intense peut être créé par une impulsion laser  $\text{CO}_2$  ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ), d'amplitude maximale  $E_{\text{max}} = 2 \times 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$  ( $I_{\text{max}} = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) et de durée  $\tau = 2 \text{ ps}$  [22]. L'énergie pondéromotive associée à ce champ est  $U_p \sim 500 \text{ eV}$ . En utilisant des atomes d'Hélium ( $I_p = 24.59 \text{ eV}$ ), et des photons de  $50 \text{ eV}$ , l'énergie initiale des électrons ( $E_{c0} \sim 25 \text{ eV}$ ) est faible devant  $U_p$ . Pour des photons de  $50 \text{ eV}$ , la section efficace d'ionisation est  $\sigma \sim 2 \text{ Mb} = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  et il faut approximativement  $N = 10^6$  photons se propageant dans  $20 \text{ mTorr}$  d'Hélium sur une distance de  $1 \text{ mm}$  pour libérer  $100$  photo-électrons. Lorsque le champ défecteur est focalisé avec un paramètre confocal de  $1 \text{ mm}$ , ce champ seul n'ionise pas un seul atome dans le volume d'étude.

Dans ces conditions, la résolution directe de la mesure est :

$$\tau_{\text{res}}(\text{fs}) = 1.22 \sqrt{\frac{E_0(\text{eV})}{I(\text{TW} / \text{cm}^2)}} \sim 800 \text{ as.}$$

Lorsque l'incertitude sur l'énergie initiale des photo-électrons est réduite à  $5 \text{ eV}$  (la durée minimale de l'impulsion XUV compatible avec cette largeur de spectre est  $400 \text{ as}$ ) la résolution de la mesure est :

$$\tau_{\text{res}}(\text{fs}) = 20 \sqrt{\frac{\delta E(\text{eV})}{I_p^3(\text{eV})}} \sim 370 \text{ as.}$$



Dans le cas où l'ionisation à un photon XUV libère les électrons avec une vitesse initiale perpendiculaire au champ défecteur (3. 14) la résolution peut être améliorée jusqu'à 180 as.

### 5/ Conclusion.

Les deux méthodes de mesure présentées dans ce chapitre sont utilisables pour caractériser les impulsions harmoniques lointaines émises lorsqu'une impulsion ultracourte se propage dans un gaz d'atome. L'une, basée sur un contrôle de l'ellipticité de l'impulsion fondamentale permet de mesurer des durées supérieures à la période optique du fondamental utilisé. La seconde méthode, plus versatile, permet d'obtenir une résolution attoseconde et repose sur le principe de la caméra à balayage de fente.

Ces deux méthodes sont utilisables avec les caractéristiques typiques actuelles des impulsions harmoniques lointaines [67] ( $10^6$  à  $10^9$  photons par harmoniques, émission durant pendant une fraction de la durée du fondamental et impulsions focalisables sur des surfaces de l'ordre du micron carré). Avec les progrès effectués, tant dans le domaine de la génération d'harmoniques lointains que dans celui des techniques de focalisation de ces impulsions, il devrait prochainement être possible d'obtenir des fluences de l'ordre de  $10^{18}$  photons /  $\text{cm}^2$  (focalisés sur un foyer de 1 micron de diamètre,  $10^9$  photons créent une fluence de  $10^{17}$  photons /  $\text{cm}^2$ ). Des telles fluences devraient offrir de nouvelles opportunités pour la mesure des impulsions XUV. Lorsque l'émission d'harmoniques est confinée à des temps très courts, les intensités accessibles<sup>1</sup> devraient aussi permettre d'observer des procédés non linéaires dans le domaine XUV.

---

<sup>1</sup> Lorsque  $10^9$  photons de 50 eV sont émis en 10 fs et focalisés sur une surface de 1 micron carré l'intensité maximale est de  $10^{14}$  W /  $\text{cm}^2$ . Cette intensité est suffisante pour observer une absorption à deux photons. Même sans confiner les impulsions à des durées aussi courtes, une fluence de  $10^{18}$  photons /  $\text{cm}^2$  permet de saturer l'absorption à un photon de nombreux atomes [66]. La non linéarité associée à cette saturation devrait bientôt être observable et exploitable.

## CHAPITRE 4

# IMAGERIE RÉVOLUE EN TEMPS DE PAQUETS D'ONDES VIBRATIONNELLES.

*We present a new technique that allows us to follow in real time, the evolution of a dissociative molecular wave packet. The technique is based on Coulomb exploding molecules by an intense femtosecond laser pulse. This technique allows us to follow the dissociation of iodine molecules with a spatial resolution of  $\sim 2 \text{ \AA}$  and a temporal resolution of  $\sim 80 \text{ fs}$ .*

### 1/ Introduction.

Si les impulsions attosecondes ont la durée appropriée pour l'étude du mouvement des électrons (la période de révolution de l'électron dans l'atome d'hydrogène est  $\sim 150 \text{ as}$ ), les impulsions femtosecondes ont quant à elles la durée typique des échelles de temps des mouvements atomiques. Dans ce chapitre, nous utilisons les impulsions femtosecondes pour étudier, puis contrôler, le mouvement des noyaux dans des molécules diatomiques simples. En retour, contrôler les distances internucléaires nous permet, dans le chapitre

suivant, d'étudier l'influence de ces distances sur la dynamique des électrons pour le cas particulier de l'ionisation en champ intense.

Les expériences standards qui permettent de suivre l'évolution temporelle de différents processus se font en utilisant deux impulsions ultracourtes (expériences dites "pompe-sonde"). La première impulsion (pompe) démarre un processus qui évolue pendant un certain temps. Après ce temps d'évolution, une deuxième impulsion ultracourte (sonde) vient sonder l'état du système. Dans certains cas, ce procédé permet d'obtenir des informations uniques sur la dynamique des systèmes étudiés. Dans d'autres cas, cette étude résolue en temps permet de suivre des processus déjà connus grâce à des études réalisées dans le domaine spectral. Outre la fascination associée à la possibilité de suivre, en temps réel, des processus dans l'intimité de la matière, l'interprétation des résultats est souvent plus directe dans le domaine temporel que dans le domaine spectral. De plus, la connaissance préalable de l'évolution des systèmes permet de mettre au point de nouvelles méthodes de mesure résolue en temps et de comparer les résultats obtenus avec une référence connue comme je le fais dans ce chapitre.

Dans ce chapitre IV, je présente une nouvelle méthode de mesure de distances internucléaires que nous avons développée [70]. Cette technique, basée sur l'explosion Coulombienne induite par un champ laser intense ultracourt, permet de suivre continuellement l'évolution de la distribution de distances internucléaires (paquet d'ondes vibrationnelles) d'une molécule diatomique simple lors de sa dissociation. Après une présentation de la technique et de ses limites, les capacités actuelles de cette méthode sont illustrées en suivant l'évolution de la molécule d'iode dans des potentiels connus. La possibilité de visualiser les paquets d'ondes permet d'apprendre à les contrôler. Une démonstration de ce contrôle de paquets d'ondes moléculaires clôt ce chapitre.

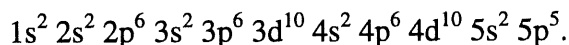
## 2/ Paquets d'ondes vibrationnelles moléculaires.

La molécule étudiée dans tout ce chapitre est la molécule d'iode. Cette molécule a les avantages d'évoluer très lentement (en raison de sa masse), d'avoir peu de degrés de liberté internes (vibration et rotation) et d'être simple à utiliser. Ces caractéristiques la rendent très attractive expérimentalement.

### a/ Caractéristiques de la molécule d'iode $I_2$ .

#### Caractéristiques générales.

L'atome d'iode,  $I_{53}^{126.9045}$ , est un halogène (les éléments de cette colonne sont F, Cl, Br, I, At). Ayant 53 électrons, sa configuration électronique est:



Dans son état fondamental ( $^2P_{3/2}$ ), le potentiel d'ionisation est 10.45 eV (les potentiels d'ionisation de  $I^+$  et  $I^{++}$  sont 19.1 et 33 eV) [71, 72].

La molécule d'iode  $I_2$ , se trouve sous forme solide et gazeuse à température ambiante avec une pression de vapeur saturante d'environ 2 mbar.

L'état fondamental est l'état  $X \ ^1\Sigma_g^+$ . Il est caractérisé par les valeurs suivantes:

- Distance internucléaire d'équilibre:  $R_e = 2.666 \text{ \AA}$
- Energie de liaison:  $D_0 = 1.54 \text{ eV}$
- Quantum de vibration:  $\hbar \omega_e = 214.52 \text{ cm}^{-1}$  (période de vibration  $T_0 \sim 156 \text{ fs}$ )

Constante d'anharmonicité:  $\omega_e x_e = 0.609 \text{ cm}^{-1}$

Energie vibrationnelle:  $E_v = (v + 1/2) \omega_e - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$

- Constante de rotation:  $B_e = 0.0374 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{\text{rot}} \sim 446 \text{ ps} / J$ )

Constante d'interaction vibration-rotation:  $\alpha_e = 1.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Energie rotationnelle:  $F_v(J) = B_v J(J+1) = (B_e - \alpha_e (v + 1/2)) J(J+1)$

-Potentiel d'ionisation:  $I_p = 9.3 \text{ eV}$

### Courbes de potentiels.

Les courbes de potentiel importantes pour ce chapitre sont représentées sur la figure (4.1).

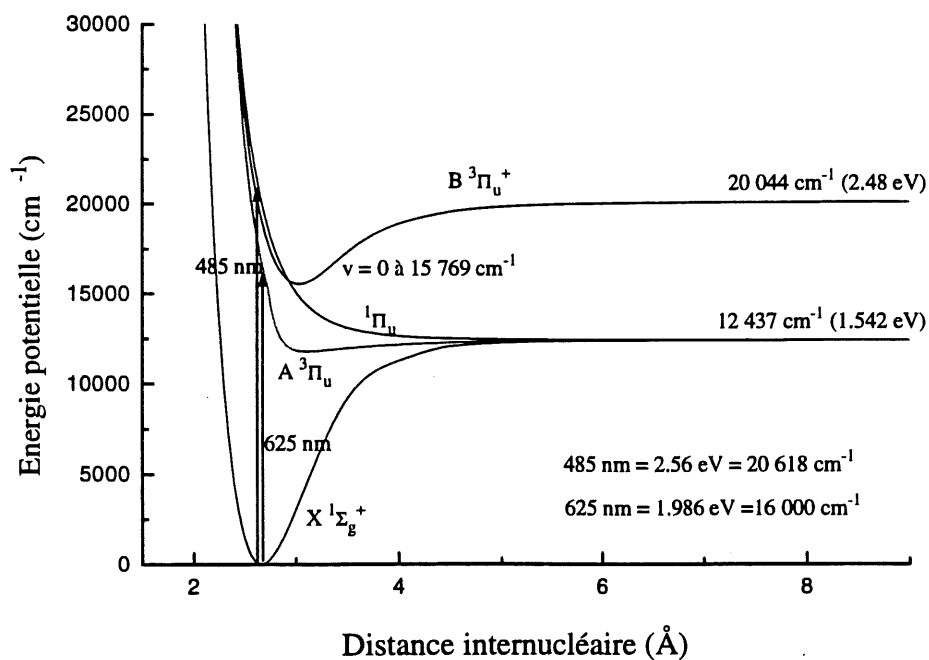


Figure 4.1 : Courbes de potentiel considérées dans ce chapitre. En partant de l'état

fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ , une excitation (à un photon) à 485 nm permet d'atteindre les états  $B^3\Pi_u^+$  et  $^1\Pi_u$  tandis que l'état  $A^3\Pi_u$  est couplé au fondamental par une transition à 625 nm.

Les fonctions utilisées pour interpoler le potentiel de l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$  et celui de l'état  $B^3\Pi_u^+$  sont [73]:

$$\begin{aligned} V_<(R) & \text{ pour } R < R_0 - S_L \\ f((R-R_0)/S_L) V_<(R) + (1-f((R-R_0)/S_L)) V_>(R) & \text{ pour } R_0 - S_L < R < R_0 + S_L \\ V_>(R) & \text{ pour } R > R_0 + S_L \end{aligned}$$

avec, pour les courtes distances internucléaires:

$$V_<(R) = a_0 \left(1 - \frac{R}{R_e}\right)^2 \left[1 - a_1 \left(\frac{R_e}{R}\right)^\eta \left(1 - \frac{R}{R_e}\right)\right]$$

et pour les larges distances internucléaires:

$$V_>(R) = D_0 - \left(\frac{c_5}{R^5} + \frac{c_6}{R^6} + \frac{c_8}{R^8}\right)$$

La fonction de lissage utilisée est:

$$f(s) = 0.5 - \frac{s}{16} (15 - 10s^2 + 3s^4)$$

Les valeurs des paramètres utilisés sont indiquées dans la table (4.1).

	X	B
$T_e(\text{cm}^{-1})$	0	15769
$R_e(\text{\AA})$	2.6663	3.0248
$D(\text{cm}^{-1})$	12440.1	4381.29
$a_0(\text{cm}^{-1})$	307284	138234

$a_1$	-3.84287	-4.63121
$\eta$	1.97674	2.30142
$10^{-5} c_5 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^5)$	0.0012	3.68
$10^{-6} c_6 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^6)$	0.13	1.24
$10^{-8} c_8 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^8)$	0.60	0.39
$R_c(\text{\AA})$	3.7976	3.703168
$S_L(\text{\AA})$	0.768076	1.09845

Table 4.1 : Valeur des paramètres utilisés pour l'interpolation des courbes de potentiel des états  $X^1\Sigma_g^+$  et  $B^3\Pi_u^+$ .

Pour interpoler le potentiel de l'état  $A^3\Pi_u$ , les fonctions utilisées sont [74]:

pour  $R < 2.73 \text{\AA}$ :

$$V(R) = -4000 + \frac{3.15 \times 10^8}{R(\text{\AA})^{11}}$$

et, pour  $R > 2.73 \text{\AA}$ :

$$V(R) = \frac{D_e}{m - x_e} \left\{ x_e \left( \frac{R_e}{R} \right)^m - m \exp \left( x_e - \frac{x_e R}{R_e} \right) \right\} + 12437 \text{cm}^{-1}$$

avec  $D_e = 660 \text{ cm}^{-1}$ ,  $m = 30$ ,  $x_e = 3.4$  et  $R_e = 3.104 \text{\AA}$ .

Pour l'état répulsif  $^1\Pi_u$ , la fonction utilisée est [74]:

$$V(R) = \frac{5.24 \times 10^7}{R(\text{\AA})^9} + 12437 \text{ cm}^{-1}$$

Quelques valeurs utiles:

- Un atome d'iode (masse = 127 uma =  $2.108 \times 10^{-25}$  Kg) ayant une énergie cinétique de 1 eV se déplace avec une vitesse de  $1232 \text{ ms}^{-1}$  ( $12.32 \text{ Å / ps}$ ). En 100 fs cet atome se déplace donc de 1.2 Å.

- Dans l'état fondamental et pour  $v = 0$ , la fonction d'onde vibrationnelle (assimilée à celle d'un oscillateur harmonique [75]) est :

$$\varphi_0(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left( -\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} (R - R_e)^2 \right).$$

La densité de probabilité correspondante est centrée autour de  $R_e = 2.67 \text{ Å}$  et a une largeur à mi-hauteur de  $\Delta R = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} \ln(2)} = 4 \times 10^{-2} \text{ Å}$ .

2. b/ Excitation et évolution de paquets d'ondes vibrationnelles.

L'état d'une molécule à un instant donné,  $t_0$ , est caractérisé par sa fonction d'onde à cet instant que l'on peut exprimer en utilisant la base des états propres de la molécule:

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n a_n(t_0) \varphi_n$$

ou

$$|\psi(t_0)\rangle = \int a_n(t_0) \varphi_n \, dn$$

lorsque la base des états forme un continuum. Généralement les fonctions de base sont des fonctions réelles et les termes  $a_n(t)$  contiennent simultanément l'information sur la phase et l'amplitude de la fonction d'onde. En connaissant la fonction d'onde à un



instant,  $t_0$ , il est possible de la connaître à tout instant,  $t$ , si l'on connaît l'énergie,  $E_n$ , de l'état propre d'indice  $n$  grâce à la relation :

$$a_n(t) = a_n(t_0) \exp\left(-i \frac{E_n(t-t_0)}{\hbar}\right).$$

Une fonction d'onde est appelée paquet d'ondes lorsque, à un instant  $t$ , la fonction d'onde est localisée dans l'espace des variables considérées. Dans notre cas, la seule variable considérée est la distance internucléaire  $R$ , de la molécule d'iode et la base utilisée est la base  $v_n$  des niveaux vibrationnels. Lorsque l'on considère uniquement le mouvement de vibration d'une molécule, on a un paquet d'ondes vibrationnelles si, à un instant donné, la fonction d'onde est localisée autour d'une certaine distance internucléaire. En termes d'interférences, localiser la fonction d'onde autour d'une distance internucléaire  $R$ , implique que les différentes composantes,  $a_n(t) v_n$ , de la fonction d'onde interfèrent constructivement autour de  $R$  et destructivement partout ailleurs. La notion de localisation nécessite donc une relation de phase et d'amplitude bien définie entre les différentes composantes de la fonction d'ondes.

Expérimentalement, les paquets d'ondes les plus faciles à obtenir sont ceux où un seul niveau  $v_n$  est impliqué (en particulier le niveau  $v_0$ ). La fonction d'onde est alors stationnaire et peut être localisée autour d'une distance internucléaire bien définie. Par exemple, la fonction d'onde du niveau vibrationnel  $v = 0$  de l'état fondamental de la molécule d'iode est localisée autour de  $2.666 \text{ \AA}$  et a une largeur d'environ  $4 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ . Etant stationnaires, ces paquets d'ondes ne sont pas intéressants pour des études résolues dans le temps. Toutefois, en raison du principe de Franck-Condon, il est possible de créer des paquets d'ondes dynamiques (non stationnaires) en excitant ces paquets d'ondes stationnaires avec une impulsion ultracourte. La signification physique de ce principe est expliquée dans les paragraphes suivants.

Lorsqu'une molécule, initialement dans l'état:

$$|\varphi_i\rangle = |\Psi_i \chi_{iv} \theta_{jm}\rangle$$

(où  $\Psi_i$  est la fonction d'onde électronique,  $\chi_v$  la fonction d'onde vibrationnelle et  $\theta_{jm}$  la fonction d'onde rotationnelle) est soumise à un champ électrique  $\vec{E}$ , la probabilité de transition vers l'état final:

$$|\varphi_f\rangle = |\Psi_f \chi_{fv'} \theta_{j'm'}\rangle$$

est proportionnelle à :

$$|\vec{\mu}_{ivjm;fv'j'm'} \cdot \vec{E}|^2$$

où le moment dipolaire est :

$$\mu_{ivjm;fv'j'm'} = \langle \varphi_i | \mu | \varphi_f \rangle$$

soit

$$\mu_{ivjm;fv'j'm'} = \int \Psi_i \chi_{iv} \theta_{jm} \cdot \mu \cdot \Psi_f \chi_{fv'} \theta_{j'm'} d\Gamma_{elec} d\Gamma_{vib} d\Gamma_{rot}$$

En faisant tout d'abord l'intégration sur les coordonnées électroniques on obtient  $\mu_{if}$  qui est non nul pour les transitions électroniques permises. L'approximation de Franck-Condon consiste à considérer que le facteur  $\mu_{if}$  est indépendant des coordonnées vibrationnelles. Cela permet de réécrire l'amplitude de probabilité de transition sous la forme:

$$\mu_{ivjm;fv'j'm'} = \int \theta_i \mu_{if} \theta_{j'm'} d\Gamma_{rot} \int \chi_{iv} \chi_{fv'} d\Gamma_{vib}$$

L'intégrale sur les fonctions vibrationnelles représente le recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des états initial et final. L'intensité d'une transition, proportionnelle au carré du moment de transition, est proportionnelle au carré de cette intégrale appelé Facteur de Franck-Condon. D'après le "principe de Franck-Condon" une transition ne peut avoir lieu que si le facteur de Franck-Condon est non nul.

D'un point de vue classique, le sens physique du principe de Franck-Condon [76] est double:

(1) La distance internucléaire ne peut pas changer pendant une transition électronique [76]. Quand une transition électronique a lieu, la distance internucléaire doit être la même dans l'état initial et dans l'état final. Si cela n'est pas réalisé, les fonctions d'ondes  $\varphi_i$  et  $\varphi_f$  ne se recouvrent pas spatialement et le facteur de Frank-Condon est nul. La transition n'est donc possible qu'aux instants et endroits où les deux fonctions d'ondes se recouvrent (et à fortiori n'est possible que pour des états initial et final ayant un recouvrement non nul).

(2) La vitesse de déplacement des atomes est la même immédiatement avant et après la transition [76]. Les fonctions d'ondes vibrationnelles oscillent avec  $R$  d'autant plus rapidement que la différence entre l'énergie du niveau considéré et la courbe de potentiel est grande; classiquement cette différence représente l'énergie cinétique de vibration des noyaux. L'intégrale du produit de deux fonctions oscillantes est beaucoup plus faible lorsque ces deux fonctions oscillent à des fréquences différentes qu'aux endroits où elles oscillent à la même fréquence. La transition a donc principalement lieu aux endroits où  $|\varphi_i\rangle$  et  $|\varphi_f\rangle$  oscillent avec des fréquences d'oscillations égales et donc où les noyaux ont des vitesses égales.

L'une des conséquences importantes du principe de Franck-Condon est que lorsque la fonction d'onde initiale est confinée dans un domaine de distances internucléaires restreint, une transition instantanée ne peut peupler des états excités que dans ce même domaine de distance internucléaires. C'est généralement la technique utilisée pour créer des paquets d'ondes avec des impulsions ultracourtes (Fig. 4.2). A partir d'un état initial stationnaire où la distribution de distances internucléaires est très étroite, une impulsion ultracourte (~50-100 fs) induit une transition vers un état excité. Si l'impulsion est suffisamment courte, les molécules n'évoluent pas dans l'état excité pendant l'irradiation et juste après l'irradiation on obtient un paquet d'ondes dont on peut étudier l'évolution.

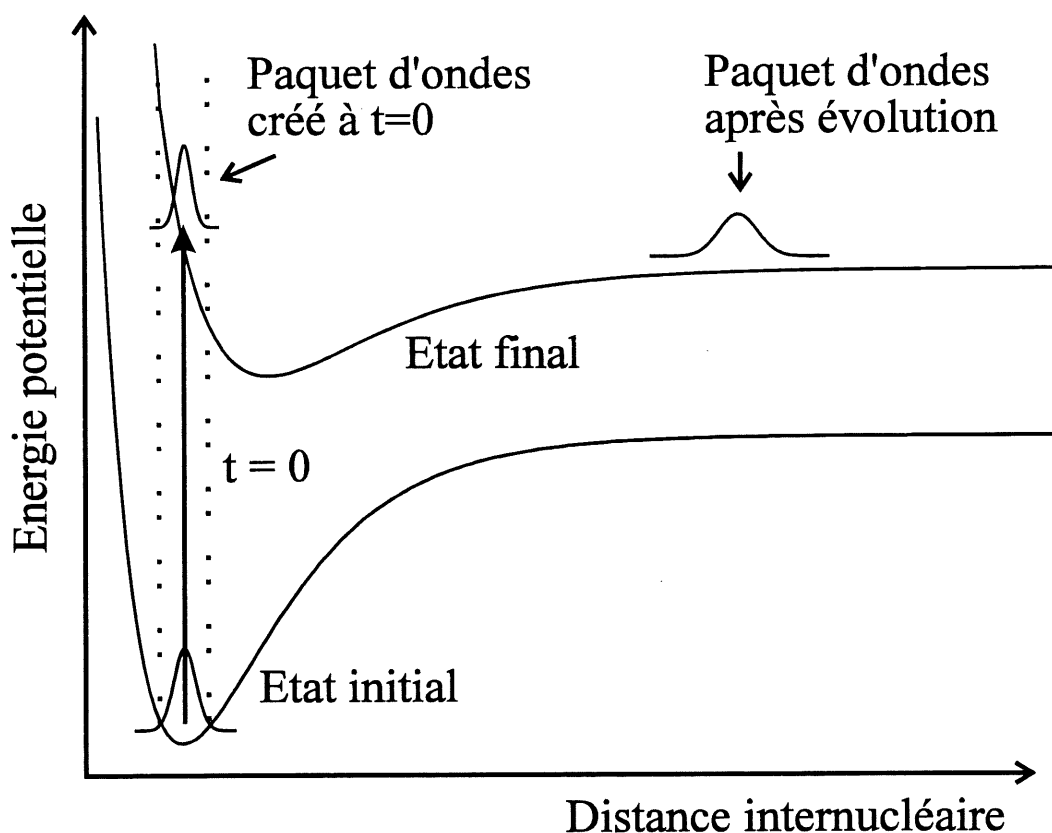


Figure 4.2 : Illustration de la technique standard de création d'un paquet d'ondes à partir d'une impulsion ultracourte. La molécule est initialement dans un état stationnaire (souvent l'état fondamental) où la distribution de distances internucléaires est connue et peu large. Lors d'une transition électronique instantanée (induite, à  $t=0$ , grâce à une impulsion pompe ultracourte) de l'état initial vers un niveau excité les noyaux ne peuvent pas se déplacer et la distribution de distances internucléaires dans l'état excité est similaire à la distribution initiale (ces deux distributions ne sont identiques que si la probabilité de transition est indépendante de la distance internucléaire). La fonction d'onde de l'état excité, initialement localisée, peut ensuite évoluer. Son évolution peut alors être étudiée en utilisant une deuxième impulsion ultracourte (sonde).

### 3/ Imagerie résolue dans le temps par explosion Coulombienne.

Pour étudier l'évolution de paquets d'onde vibrationnelles, il est nécessaire d'être capable d'observer des structures ayant des dimensions de l'ordre de l'angström et évoluant très rapidement. Plusieurs techniques ont déjà été utilisées avec succès pour observer ces paquets d'ondes.

A.H. Zewail et ses collaborateurs [77] ont introduit une technique utilisant le principe de Franck-Condon. Une impulsion pompe crée un paquet d'ondes dans un état excité puis une impulsion sonde induit une seconde transition depuis cet état excité vers un état final connu dont la population peut être mesurée. La probabilité de transition est maximale lorsque les fonctions d'ondes de l'état excité et celle(s) du (des) niveau(x) vibrationnel(s) accessible(s) dans l'état final se recouvrent (principe de Franck-Condon). Mesurer la population obtenue dans l'état final permet donc d'évaluer le recouvrement entre le paquet d'ondes à un instant donné et les fonctions d'ondes accessibles dans l'état final. En choisissant un état final et une fréquence de transition qui permet de confiner la région où les fonctions d'ondes se recouvrent à un domaine plus restreint que le domaine d'évolution de la fonction d'onde à étudier, il est possible de suivre l'évolution du recouvrement en fonction du délai entre la pompe et la sonde et d'en extraire l'évolution du paquet d'onde. Cette technique fournit de très beaux résultats [78]. Entre autres, cette technique a permis de montrer qu'il est possible de contrôler l'évolution de paquets d'ondes vibrationnelles en contrôlant la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice [79]. Cette technique est aussi compatible [80] avec la technique dite ZEKE (zero kinetic energy electron) qui permet de grandement améliorer le rapport signal / bruit.

I. Walmsley et ses collaborateurs ont développé une autre méthode qui permet de suivre un paquet d'ondes sur toute sa trajectoire [81]. Leur technique consiste à enregistrer la fluorescence émise à un instant donné par le paquet d'ondes lors d'une transition vers un état connu. Là encore, en suivant l'évolution temporelle du signal de fluorescence après une excitation il est possible d'obtenir des informations sur l'évolution du paquet d'onde.

La faisabilité expérimentale d'une troisième technique pompe-sonde reposant sur l'enregistrement des spectres de photo-électrons émis lors de l'ionisation (à un photon) des molécules à étudier vient récemment d'être prouvée [82]. Dans une expérience où l'état initial et final sont neutres la transition n'est possible que lorsque l'énergie du photon sonde correspond à l'énergie d'une transition permise entre deux niveaux (principe de Franck-Condon). Dans cette expérience où l'état final est un état ionique, l'éjection d'un électron ajoute un degré de liberté au système ; L'électron est éjecté avec l'énergie nécessaire pour permettre à la transition entre l'état initial et l'état final d'avoir lieu en assurant que l'énergie cinétique des noyaux est la même immédiatement avant et après l'ionisation pour la distance internucléaire correspondant à la position du paquet d'ondes au moment de l'ionisation. Enregistrer l'évolution de l'énergie des photo-électrons en fonction du délai pompe sonde permet d'obtenir des informations sur l'évolution du paquet d'onde lorsque les potentiels de départ et d'arrivée sont connus.

### 3. a/ Imagerie par explosion Coulombienne.

Une approche plus directe pour observer la géométrie de paquet d'ondes est d'observer la diffusion de particules de courte longueur d'onde ( $\leq 1 \text{ \AA}$ ) sur les molécules à étudier. Ces particules peuvent être des photons (d'énergie supérieure à 12 KeV) [83], des électrons (d'énergie supérieure à 150 eV) [84] ou des ions (d'énergie supérieure à  $\sim 0.1 \text{ eV}$ ). Afin d'étudier l'évolution temporelle de paquets d'ondes moléculaires, ces

particules doivent être préparées, synchronisées et transportées à travers le volume à sonder et ce, avec une précision femtoseconde. Cela pose des problèmes expérimentaux et ces techniques n'ont pour l'instant données aucun résultats probants.

Les problèmes expérimentaux se simplifient lorsque l'on peut utiliser des électrons ou des ions provenant directement de la molécule à étudier. Le principe de base de la mesure par explosion Coulombienne est d'ioniser instantanément la molécule à étudier et d'enregistrer les caractéristiques des fragments. Après ionisation les fragments ioniques se repoussent par répulsion Coulombienne et la molécule explose littéralement (explosion Coulombienne). Ioniser instantanément une molécule revient à faire une demi-collision entre les ions avec un paramètre d'impact caractérisé par la distance internucléaire de la molécule au moment de l'ionisation. La vitesse des fragments permet d'obtenir des renseignements sur la géométrie de la molécule neutre au moment de l'ionisation.

Plusieurs techniques permettent d'ioniser instantanément des molécules. Vager et ses collaborateurs ont mis au point une technique basée sur l'ionisation par impact entre des ions moléculaires rapides (MeV) et une feuille métallique très fine [85, 86]. L'interaction entre l'ion et la feuille ionise l'ion moléculaire. Le temps de traversée de la feuille est si court (environ 10 as ( $10^{-17}$  s) ) que la géométrie de l'ion moléculaire ne peut changer pendant ce temps. Les distributions énergétique et spatiale des fragments obtenus permettent de retrouver la structure des ions moléculaires au moment de l'impact. Cette technique est applicable uniquement à l'étude de la structure d'ions moléculaires (ou de molécule obtenues à partir d'ions) puisqu'eux seuls peuvent facilement être accélérés jusqu'au MeV. Une technique similaire repose sur l'utilisation d'ions rapides multichargés pour ioniser par collision les molécules à étudier. Avec ces techniques, l'ionisation est réellement instantanée, par contre il est difficile de les utiliser pour des études résolues en temps en raison de la difficulté de synchroniser une hypothétique étape d'excitation de la molécule avec l'étape d'ionisation.

### i/ Explosion Coulombienne induite par un champ ultracourt intense.

La technique que nous avons développée repose sur l'ionisation de molécules par un champ laser intense ultracourt. En irradiant une molécule avec un champ intense ultracourt, il est possible de l'ioniser plusieurs fois en une fraction de la durée de l'impulsion intense. Si cette impulsion est suffisamment courte, la géométrie de la molécule ne change pas pendant l'irradiation et détermine alors les caractéristiques des fragments. Les impulsions ultracourtes intenses disponibles actuellement ont une durée de quelques dizaines de femtosecondes [69]; l'ionisation peut donc avoir lieu pendant quelques dizaines de femtosecondes et n'est pas réellement instantanée. Par contre, cette technique d'ionisation en champ intense se prête bien aux études résolues dans le temps car il est facile de synchroniser plusieurs impulsions ultracourtes ensemble.

Dans le cas d'une molécule diatomique simple ( $I_2$ ), la distribution géométrique et énergétique des fragments est déterminée par la distance internucléaire et l'alignement de la molécule au moment de l'ionisation. L'énergie de répulsion des fragments ioniques entre eux est déterminée par la distance internucléaire initiale. Si l'on considère que la répulsion entre les fragments est uniquement Coulombienne (explosion Coulombienne), mesurer l'énergie de répulsion,  $E_C$ , revient à mesurer la distance internucléaire,  $R$ . En effet ces deux grandeurs sont reliées par la relation de Coulomb:

$$E_{\text{Coul}} = \frac{qq' e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

où  $q_e$  et  $q'_e$  sont les charges des ions obtenus ( $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). Suite à l'explosion Coulombienne chaque fragment a une énergie cinétique égale à la moitié de l'énergie de répulsion Coulombienne. En notant  $R(\text{\AA})$  la valeur en angström de la distance internucléaire au moment de l'ionisation et  $E_{\text{cin}}$  l'énergie cinétique, en eV, d'un fragment on obtient:



$$E_{\text{cin}}(\text{eV}) = \frac{7.2 q q'}{R(\text{\AA})} \quad (4.1)$$

Le principe de la méthode est illustré sur la figure (4.3).

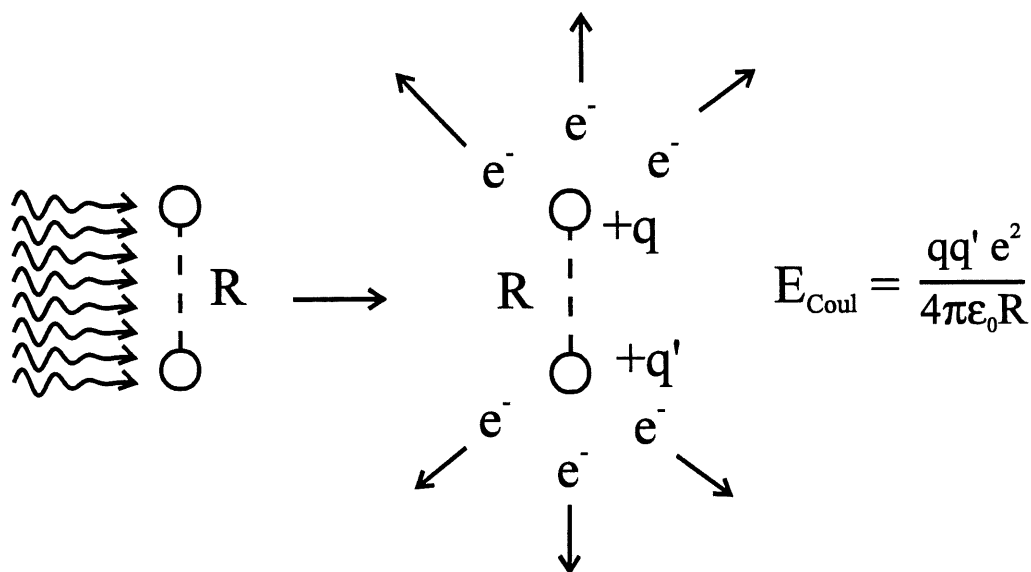


Figure 4.3 : Schéma de principe de l'explosion Coulombienne induite par un champ intense ultracourt intense. Une molécule diatomique, ayant une distance internucléaire  $R$ , est ionisée par une impulsion intense ultracourte. Si l'impulsion est infiniment courte l'ion moléculaire a la même distance internucléaire et la même orientation que la molécule au moment de l'irradiation. Les fragments ioniques se repoussent et l'énergie potentielle de répulsion,  $E_C$ , partagée entre les deux fragments se retrouve sous forme d'énergie cinétique. Lorsque la répulsion est uniquement Coulombienne, l'énergie de répulsion entre les fragments est inversement proportionnelle à la distance et mesurer cette énergie permet de connaître la distance internucléaire de la molécule au moment de l'irradiation.

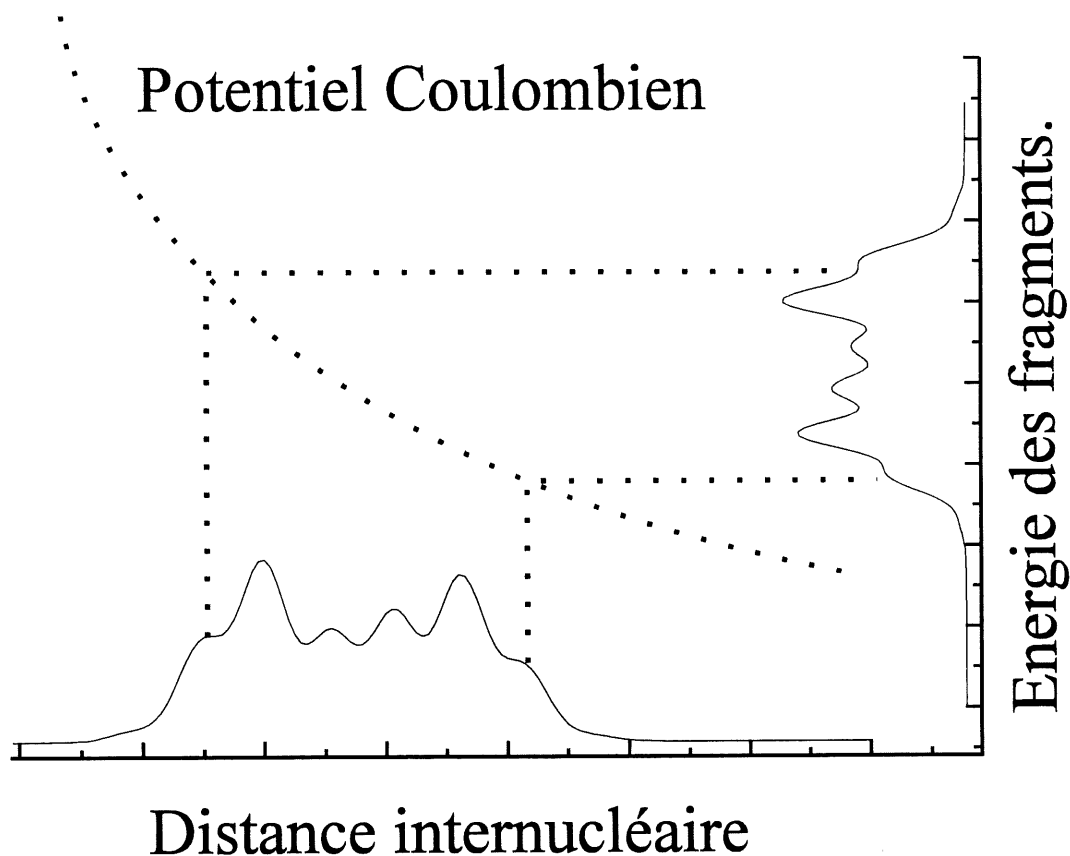


Figure 4.4 : *Projection d'une fonction d'ondes sur le potentiel Coulombien. Lorsque l'énergie cinétique des fragments est mesurée avec une résolution infinie, la distribution d'énergie des fragments reflète la forme de la fonction d'onde.*

Puisqu'une distance internucléaire est associée à une énergie Coulombienne, une distribution de distances internucléaires (paquet d'ondes) est associée à une distribution d'énergies Coulombiennes. Dans le cas idéal où la mesure a une résolution infinie, la distribution d'énergie des fragments retrace le profil de la fonction d'ondes (figure 4.4). En termes d'imagerie cette technique d'explosion Coulombienne induite par une impulsion laser ultracourte permet de faire une projection de la fonction d'ondes à étudier sur un potentiel de référence : le potentiel Coulombien (dans ce qui suit, nous considérons que les potentiels ioniques sont tous Coulombiens).

## ii/ Mesure de l'énergie Coulombienne.

Après ionisation de la molécule, l'énergie Coulombienne de répulsion entre les fragments est transférée à chacun des fragments sous forme d'énergie cinétique. Cette énergie cinétique est mesurée grâce à un spectromètre de masse à temps de vol [87]. Le spectromètre utilisé a deux caractéristiques importantes:

- (1) Il permet de connaître la vitesse initiale des fragments détectés suivant l'axe de la chambre à temps de vol;
- (2) Il permet de ne détecter que les fragments dont la vitesse est alignée suivant l'axe de la chambre à temps de vol. Cette sélection de direction est assurée grâce à deux ouvertures percées dans les électrodes de déflexion (figure 4.5). Détecter les fragments ayant une vitesse parallèle à l'axe de la chambre à temps de vol implique que ces fragments proviennent de molécules initialement alignées avec l'axe de la chambre à temps de vol<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Ceci n'est vrai que si l'on peut négliger tout effet de réorientation des molécules dû au laser intense qui les ionise. Cet effet de réorientation des molécules le long de la polarisation du laser intense est supposé être très général [87, 97]; Toutefois nous n'avons observé aucun signe de réorientation des molécules le long de la polarisation du laser dans nos expériences. Pour éviter cette possibilité de réorientation dans ce chapitre nous avons toujours utilisé un laser intense polarisé perpendiculairement à l'axe de la chambre à temps de vol. En raison de la symétrie du champ les molécules alignées suivant cet axe ne ressentent aucun couple qui aurait tendance à les réaligner le long de la polarisation et les fragments provenant de l'ionisation de ces molécules ont une vitesse alignée avec l'axe du spectromètre à temps de vol.

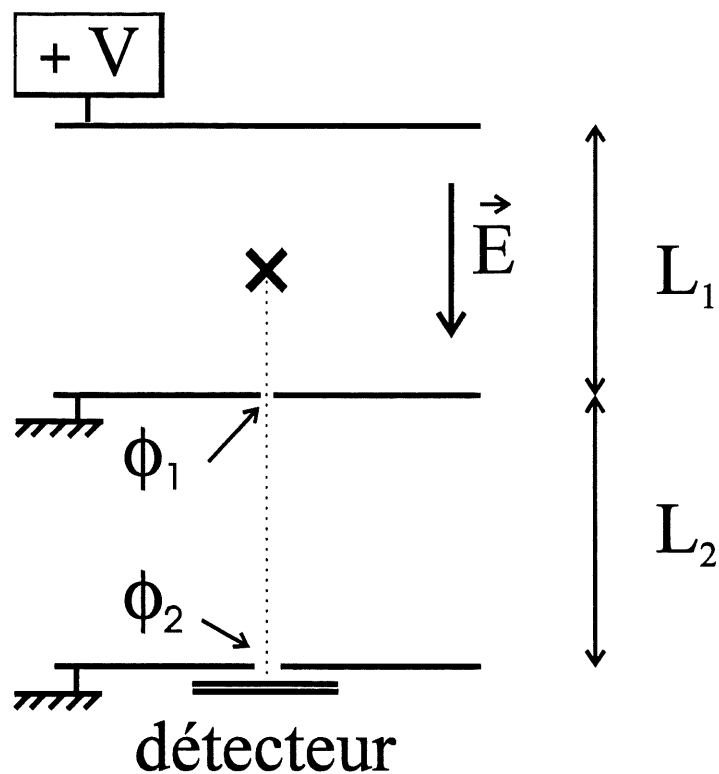


Figure 4.5 : Schéma de la chambre à temps de vol. La chambre est constituée par une région accélératrice et une région de vol libre. Ces deux régions, de même longueur  $L = L_1 = L_2 = 3 \text{ cm}$ , sont délimitées par des électrodes planes (diamètre = 10 cm) percées par des ouvertures circulaires (diamètres  $\phi_1$  et  $\phi_2$ ). Un détecteur à galettes de micro-canaux couplé à un oscilloscope numérique permet de mesurer le temps de vol des ions.

Le laser qui ionise les molécules est focalisé grâce à un miroir parabolique ( $f = 5 \text{ cm}$ ,  $f/2$ ) sur un faible volume (le waist du laser est  $W_0 \sim 10 \mu\text{m}$ ). Le volume où a lieu l'ionisation est situé au centre (X) d'une région accélératrice de longueur  $L_1 \sim 3 \text{ cm}$  où règne un champ électrique uniforme  $\vec{E}$  ( $\sim 250 \text{ V cm}^{-1}$ ). Seuls les ions qui ont une vitesse suivant l'axe de la chambre (indiqué en pointillés sur la figure (4.5)) peuvent sortir de cette région en passant au travers d'un trou de diamètre  $\phi_1$  (de 1 mm à 0.5 mm). Ces ions pénètrent dans une deuxième région (de longueur  $L_2 = L_1$ ) où ne règne aucun champ

électrique qu'ils traversent en un temps de vol dépendant uniquement de leur vitesse dans cette région. Après cette phase de vol libre, les ions qui traversent un deuxième diaphragme (de diamètre  $\phi_2 = 2 \phi_1$ ) sont détectés par un détecteur à galettes de micro-canaux. Le temps de vol des ions (quelques microsecondes) est enregistré par un oscilloscope digital ayant un taux d'échantillonnage de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Le spectromètre à temps de vol est placé dans une chambre à vide où règne une pression résiduelle de  $\sim 10^{-9}$  Torr. Les molécules étudiées sont introduites dans la chambre à temps de vol soit par une micro-fuite soit par un jet supersonique. Les molécules contenues dans la chambre sont donc (quasi) aléatoirement orientées mais la méthode de détection permet de considérer que les molécules étudiées sont alignées avec l'axe de la chambre à temps de vol. Lorsqu'une molécule diatomique est ionisée par une impulsion infiniment courte elle se dissocie par explosion Coulombienne et les fragments sont émis dans la direction de l'axe internucléaire<sup>1</sup>. Les ouvertures placées dans la chambre à temps de vol permettent de détecter uniquement les fragments ayant une vitesse alignée avec l'axe de la chambre. Ceci impose l'orientation initiale de la molécule avant ionisation. L'ionisation multiple d'une molécule ayant l'orientation adéquate donne naissance à deux fragments ioniques. L'un des fragments est émis vers le détecteur et le deuxième dans la direction opposée.

Pour un potentiel accélérateur  $V$  le temps de vol,  $\tau_{tdv}$ , d'un ion de masse  $m$ , de charge  $q$  et ayant une vitesse initiale  $V_0$  suivant l'axe de la chambre est<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Là encore ceci n'est vrai que si le laser ionisant ne réoriente pas les molécules étudiées. Lorsque la polarisation du laser est perpendiculaire à l'axe internucléaire le moment appliqué est nul. C'est le cas considéré dans tout ce chapitre pour la mesure de paquet d'ondes.

<sup>2</sup> Cette valeur du temps de vol est une valeur approximative, mais est généralement une très bonne approximation. En toute rigueur le temps de vol est:

$$\tau_{tdv} = 2L \sqrt{\frac{m}{qeV}} \pm \frac{LmV_0}{qeV} = \tau_1 \pm \frac{\Delta\tau}{2} \quad (4.2)$$

Le temps  $\tau_1$  est uniquement caractéristique du rapport charge / masse de l'ion considéré et non de sa vitesse initiale. Avec les paramètres généralement utilisés dans notre expérience ( $V = 800$  V,  $m = 2.108 \times 10^{-25}$  Kg,  $qe \sim 1.4 \times 1.6 \times 10^{-19}$  Cb,  $L = 3$  cm),  $\tau_1$  est de l'ordre de quelques microsecondes.

Le temps  $\Delta\tau$  est caractéristique de la vitesse initiale des ions et est de l'ordre de 100 ns. La figure (4.6) illustre l'origine physique de ce terme : un ion ayant une vitesse initiale  $V_0$ , dirigée dans la direction opposée du détecteur est réfléchi par le champ et revient après le temps  $\Delta\tau$  à sa position initiale avec une vitesse opposée à sa vitesse initiale. Le temps nécessaire pour atteindre le détecteur est ensuite le même que celui d'un ion émis avec la même vitesse initiale dirigée directement vers le détecteur. Lors de l'explosion Coulombienne d'un ion moléculaire en deux fragments symétriques, le détecteur enregistre donc deux pics séparés par  $\Delta\tau$  (4.2).

$$\tau_{tdv} = \sqrt{\frac{mL}{qeE}} \left\{ \sqrt{1 + \frac{mV_0^2}{qeEL}} - V_0 \sqrt{\frac{m}{qeEL}} + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{mV_0^2}{qeEL}}} \right\}$$

Si l'énergie initiale des fragments ( $1/2 m V_0^2$ ) est faible devant le potentiel d'accélération  $qV$ , il est possible d'exprimer la valeur des racines en utilisant des développements limités. On obtient alors la valeur citée dans le texte avec une erreur de:

$$\delta\tau_{tdv} \approx \tau_{tdv} \left( \frac{1}{2} \frac{mV_0^2}{qeEL} \right)^2$$

Avec des temps de vol typiques de  $\sim 1$   $\mu$ s, un potentiel d'accélération de 800 V et des énergies Coulombienne de l'ordre de quelques eV, l'erreur sur le temps de vol est de quelques picosecondes soit environ  $10^3$  fois plus faible que les écarts mesurés.

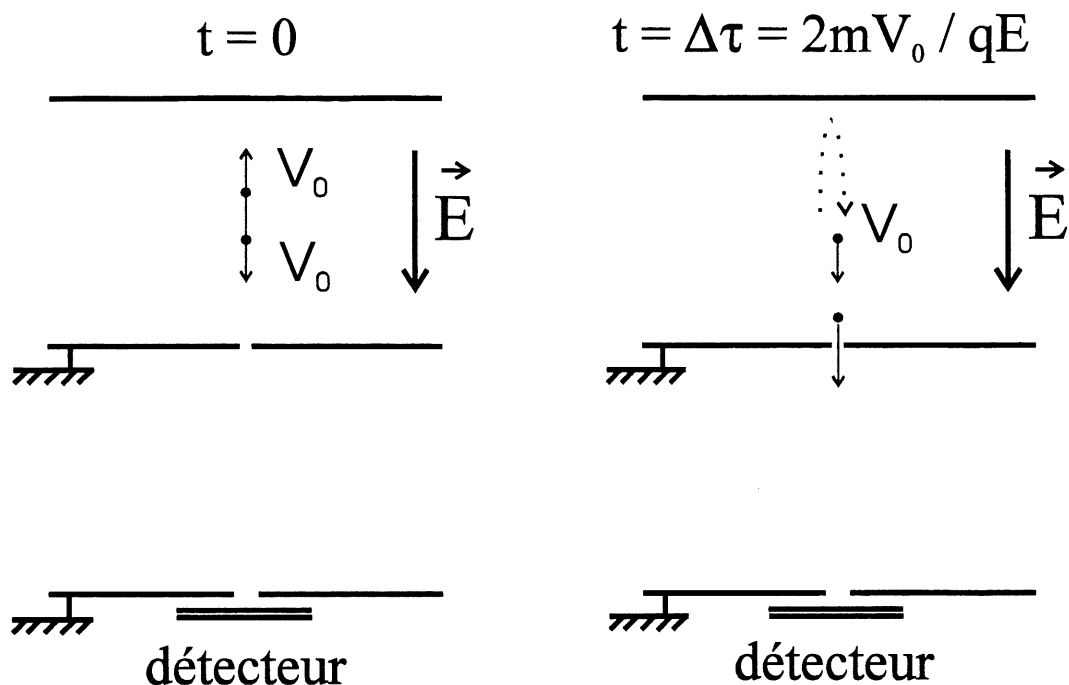


Figure 4.6 : Lorsqu'un ion a une vitesse initiale  $V_0$ , dirigée vers le détecteur, il est détecté après un temps de vol  $\tau$ . Un ion ayant une vitesse initiale  $V_0$  orientée dans la direction opposée au détecteur est détecté après un temps de vol  $\tau_1 + \Delta\tau$  où  $\Delta\tau$  est le temps nécessaire au champ pour inverser la vitesse de l'ion. Les deux ouvertures imposent la direction de la vitesse initiale des fragments détectés et donc l'orientation de la molécule avant ionisation. Si les fragments sont émis avec une vitesse  $V_0$  le signal détecté consiste en deux pics séparés par  $\Delta\tau$ .

En général, le changement de temps de vol dû à la vitesse initiale des ions  $\Delta\tau$  (4. 2), est petit devant  $\tau_1$ . La structure des spectres de temps de vol est donc principalement déterminée par la charge et la masse des ions détectés. La figure (4.7) illustre ce point. On peut séparer les spectres en différentes portions correspondant à la détection de  $I_2^+$ ,  $I^+$ ,  $I^{2+}$ ,  $I^{3+}$ .

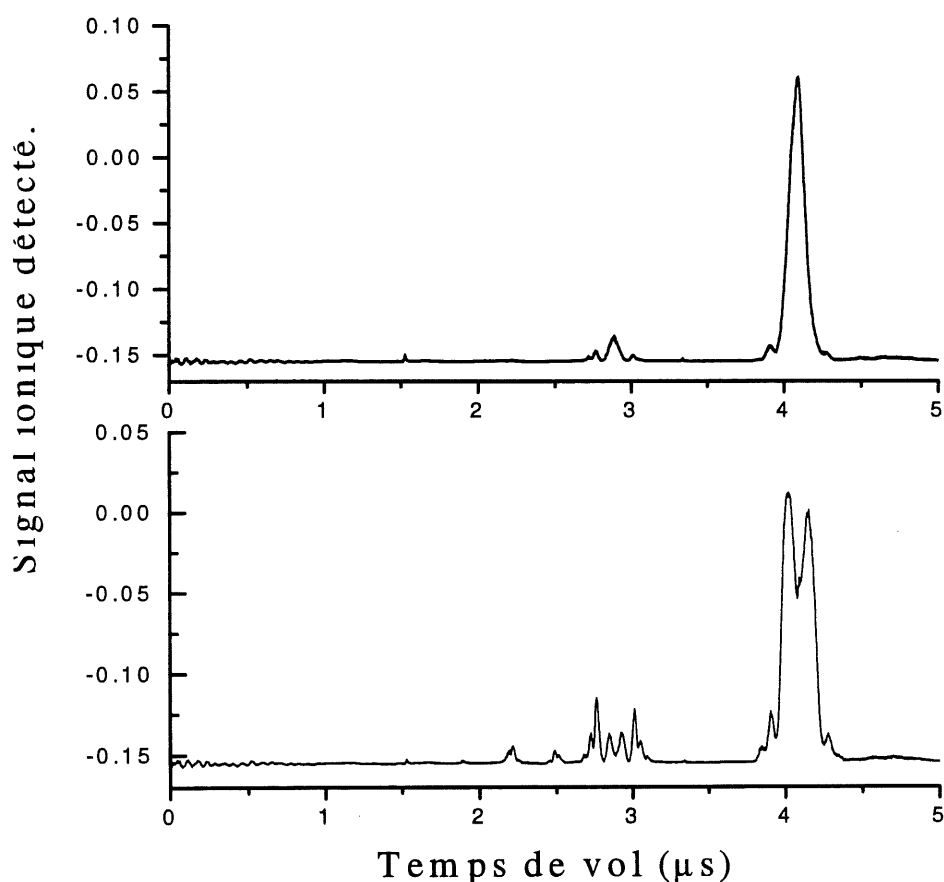


Figure 4.7 : Spectres de temps de vol obtenus après irradiation de molécules d'iode par un laser intense ultracourt (80 fs) pour un potentiel accélérateur de 400 V (a) polarisation du laser intense perpendiculaire à l'axe de la chambre à temps de vol ; (b) polarisation du laser parallèle à l'axe de la chambre à temps de vol. Les différentes parties qui constituent ce spectre se groupent en portions caractéristiques de l'ion détecté:  $I^+$  autour de  $\tau_1 = 4.2 \mu s$ ,  $I^{2+}$  autour de  $\tau_1 = 2.9 \mu s$ ,  $I^{3+}$  autour de  $\tau_1 = 2.4 \mu s$ . (La différence entre les spectres (a) et (b) est expliquée dans le chapitre V.)



Chacune de ces portions est divisée en sous-structures (Fig. 4.8). Chaque sous-structure, symétrique par rapport au temps de vol central caractéristique de l'ion détecté, est constituée de deux pics. La distance entre ces deux pics est caractéristique du couple d'ions qui est formé [88] lors de l'ionisation de la molécule. Par exemple,  $I^{2+}$  peut provenir de la dissociation de  $I_2^{2+}$  en  $I^{2+}$  et  $I$  auquel cas les fragments ont peu d'énergie cinétique et donnent lieu à deux pics proches de la position centrale (pics notés 2-0).  $I^{2+}$  peut aussi provenir de la dissociation de  $I_2^{3+}$  en  $I^{2+}$  et  $I^+$  (noté schématiquement  $I^{2+}-I^+$  par la suite). Les fragments ont alors plus d'énergie cinétique (deux pics suivants notés 2-1). On distingue aussi les pics 2-2 (dissociation de  $I^{2+}-I^{2+}$ ) et 2-3 ( $I^{2+}-I^{3+}$ ).

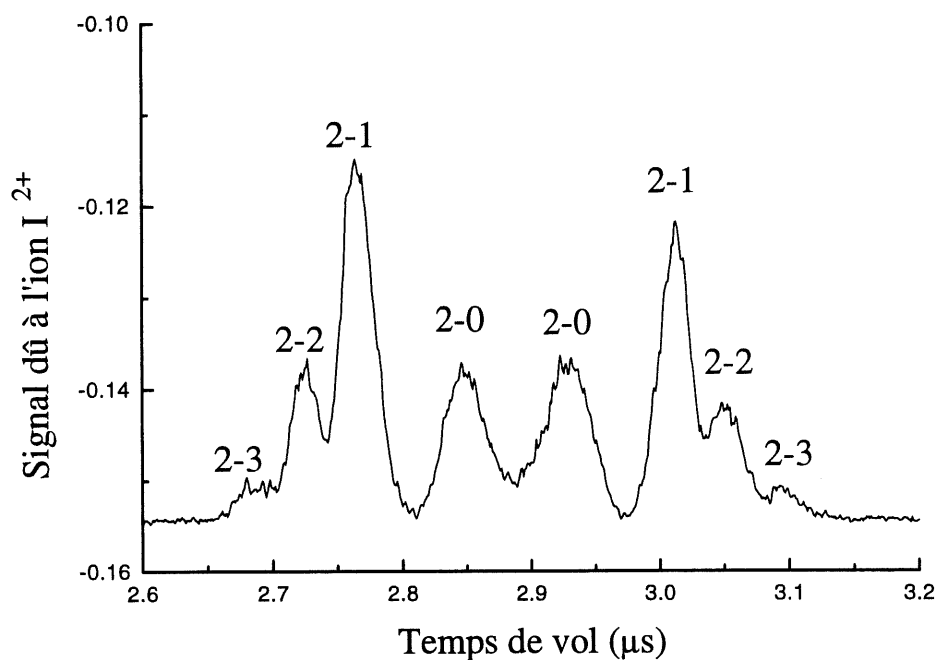


Figure 4.8 : Portion du spectre de temps de vol correspondant à la détection de l'ion  $I^{2+}$  pour un laser polarisé le long de l'axe du spectromètre. Le spectre se sépare en couples de pics, symétriques par rapport au temps de vol caractéristique de  $I^{2+}$  ( $\sim 2.88 \mu s$ ). La distance entre ces pics est proportionnelle à la vitesse des fragments après l'explosion

*Coulombienne et est caractéristique des différents couples d'ions qui peuvent être produits lors de l'ionisation de  $I_2$  :  $I^{2+}$  et  $I$  (2-0),  $I^{2+}$  et  $I^+$  (2-1),  $I^{2+}$  et  $I^{2+}$  (2-2),  $I^{2+}$  et  $I^{3+}$  (2-3).*

### 3. b/ Limites et pouvoir de résolution.

La technique d'imagerie par explosion Coulombienne consiste à projeter une fonction d'ondes sur un potentiel de référence Coulombien. Les facteurs qui dégradent la qualité de cette projection sont présentés dans ce paragraphe, tout d'abord dans le cas où le paquet d'ondes vibrationnelles est stationnaire, puis lorsque ce paquet d'ondes évolue temporellement.

#### i/ Paquets d'ondes statiques.

Lorsque le paquet d'ondes à mesurer est statique six facteurs limitent la résolution de la mesure:

- (1) La vitesse mesurée n'est que la projection de la vitesse d'explosion suivant un axe donné. Cette vitesse n'est qu'approximativement égale à la vitesse totale des fragments;
- (2) L'impulsion ionisante n'est pas infiniment courte et dès les premiers stades d'ionisation les fragments peuvent se repousser;
- (3) Les molécules peuvent initialement avoir une énergie interne qui est transférée aux fragments sous forme d'énergie cinétique. Cette énergie s'ajoute à l'énergie Coulombienne et fausse les mesures;
- (4) Le potentiel de référence n'est pas forcément Coulombien;

(5) Le taux d'ionisation n'est pas forcément constant sur toute l'étendue du paquet d'ondes;

(6) La densité de charges dans le volume où l'ionisation a lieu peut changer l'énergie des fragments.

(1) incertitude sur la mesure de la vitesse.

Lorsque la fonction d'onde est initialement statique, la mesure de la distribution de distances internucléaires  $R$ , à l'instant de l'ionisation se fait grâce à la mesure de la distribution des vitesses d'explosion  $V_0$ , via la relation (4. 1):

$$E = \frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{1}{2} \frac{q q' e^2}{4 \pi \epsilon_0 R}$$

ou encore:

$$R = \frac{q q' e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{m V_0^2} \quad (4. 3)$$

Une erreur  $\delta V$ , sur la valeur de la vitesse mesurée entraîne donc une erreur  $\delta R$  sur la valeur de  $R$  avec:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{2 \delta V}{V_0} \quad (4. 4)$$

ou encore, en fonction de l'énergie  $E$  d'un fragment mesurée avec une incertitude  $\delta E$ :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta E}{E} \quad (4. 5)$$

Il est obligatoire de faire une erreur sur la mesure des vitesses des fragments en utilisant les spectres de temps de vol fournis par notre spectromètre. Les spectres de temps de vol

permettent uniquement de mesurer la composante de la vitesse initiale des fragments suivant l'axe de la chambre à temps de vol  $V_{//}$ , et non la vitesse totale des fragments,  $V_0$ . L'écart maximal,  $\delta V$ , entre  $V_{//}$  et  $V_0$  est déterminé par la géométrie de la chambre à temps de vol (Fig. 4.9).

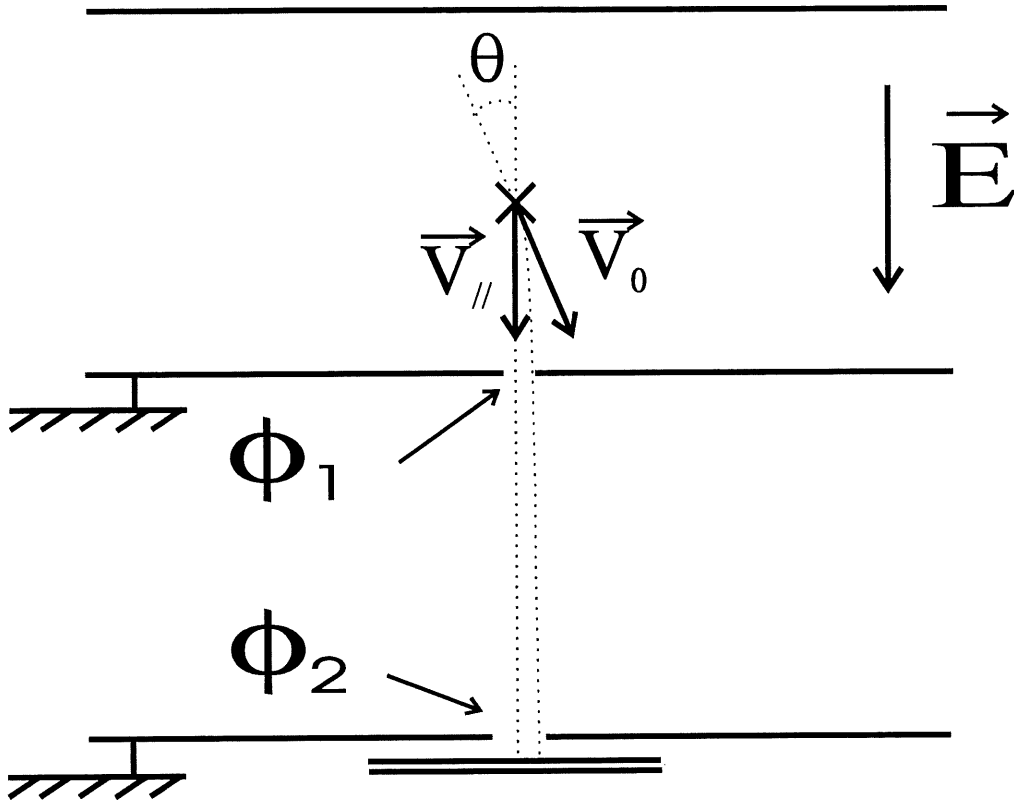


Figure 4.9 : Schéma de la chambre à temps de vol. Un ion ayant une vitesse initiale  $V_0$  faisant un angle  $\theta$  avec l'axe de la chambre à temps de vol, n'est détecté que si  $V_0 \sin(\theta) \tau_{adv} < \phi_1$ .

Un ion créé au centre de la région accélératrice avec une vitesse initiale faisant un angle  $\theta$  avec l'axe de la chambre à temps de vol est détecté s'il passe au travers des deux

diaphragmes de diamètres  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . En notant  $t_1$  le temps de vol dans la région accélératrice et  $t_2$  le temps de vol dans la région de vol libre, les conditions nécessaires pour détecter l'ion sont:

$$V_0 \sin(\theta_{\max}) t_1 < \phi_1 / 2$$

et

$$V_0 \sin(\theta_{\max}) (t_1 + t_2) < \phi_2 / 2$$

Dans nos expériences, nous avons  $t_1 = t_2 = \tau_{tdv} / 2$  ( $\tau_{tdv}$  étant le temps de vol total défini par (4. 2)) et  $\phi_2 = 2 \phi_1$ . Les deux conditions précédentes se réduisent alors à:

$$V_0 \sin(\theta_{\max}) \tau_{tdv} < \phi_1$$

L'angle,  $\theta_{\max}$ , entre la vitesse initiale et l'axe de la chambre est donc limité par la relation<sup>1</sup>:

$$\sin(\theta_{\max}) < \frac{\phi_1}{\tau_{tdv} V_0} \quad (4. 6)$$

Il est intéressant de noter que la vitesse perpendiculaire à l'axe maximale des fragments détectés  $V_{\text{per}}^{\max}$  ne dépend pas de  $V_0$ :

$$V_{\text{per}}^{\max} = V_0 \sin(\theta_{\max}) = \frac{\phi_1}{\tau_{tdv}}$$

l'énergie initiale apparente avec laquelle les ions sont détectés est donc comprise entre la valeur réelle  $E$  et une valeur inférieure  $E - \delta E$  où :

$$\delta E = \frac{1}{2} m (V_{\text{per}}^{\max})^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{\phi_1}{\tau_{tdv}} \right)^2 \quad (4. 7)$$

est indépendante de la vitesse initiale des fragments.

---

<sup>1</sup> En toute rigueur pour un ion donné ayant une vitesse  $V_0$  donnée,  $\theta_{\max}$  n'est pas le même suivant que l'ion a une vitesse initialement dirigée vers le détecteur ou dans la direction opposée puisque le temps de vol est différent. Dans la pratique, la différence de temps de vol est petite devant le temps de vol moyen et l'on considère généralement le temps de vol moyen pour estimer  $\theta_{\max}$ .

Connaître  $\theta_{\max}$  permet de majorer l'erreur faite en approximant la vitesse totale des ions  $V_0$  par sa projection  $V_{//} = V_0 \cos(\theta)$  suivant l'axe de la chambre à temps de vol. Cette erreur est:

$$\delta V \leq \delta V_{\max} = |V_0| (1 - |\cos(\theta_{\max})|)$$

L'erreur  $\delta R$  sur la mesure de la distance internucléaire  $R$  est alors (4. 4):

$$\frac{\delta R}{R} \leq 2 (1 - |\cos(\theta_{\max})|)$$

soit, pour  $\phi_1 / (\tau_{tdv} V_0) \leq 1$ ,

$$\frac{\delta R}{R} \leq 2 \left( 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{\phi_1}{\tau_{tdv} V_0} \right)^2} \right)$$

ou encore,

$$\frac{\delta R}{R} \leq 2 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{q^2 V^2}{4mL^2} \left( \frac{\phi_1}{V_0} \right)^2} \right)$$

Lorsque l'angle d'acceptance est faible<sup>1</sup>,  $\sin(\theta_{\max}) \sim \theta_{\max} \sim \frac{\phi_1}{\tau_{tdv} V_0}$ , ces expressions se

simplifient et l'on a:

$$\frac{\delta R}{R} \leq \theta_{\max}^2 \approx \left( \frac{\phi_1}{\tau_{tdv} V_0} \right)^2 \quad (4. 8)$$

que l'on peut réécrire:

$$\delta R \leq m \frac{\phi_1^2}{\tau_{tdv}^2} \frac{R^2}{14.4qq'}$$

---

<sup>1</sup> L'angle d'acceptance définit aussi l'efficacité de détection d'un ion ayant une énergie donnée. Lorsque cet angle est petit, l'angle solide dans lequel les fragments sont détectés est:

$$\Omega = 2\pi (1 - \cos(\theta)) \sim \pi \theta^2 \propto 1/V_0^2$$

Si la distribution angulaire avec laquelle les fragments sont émis est isotrope dans la gamme d'angles solides où ils sont détectés, l'efficacité de détection d'un ion varie donc comme l'inverse de son énergie cinétique initiale.

Ce critère impose les dimensions du diaphragme et le potentiel à appliquer pour avoir une résolution convenable. Pour un diamètre  $\phi_1 = 0.5$  mm et un potentiel accélérateur de 800 V, l'erreur sur la mesure de R est:

$$\delta R(\text{\AA}) \approx \frac{4 \times 10^{-3}}{qq'} R(\text{\AA})^2 \quad (4.9)$$

Pour fragments  $\Gamma^+$  provenant de l'explosion Coulombienne de  $\Gamma^+-\Gamma^+$  autour de 10 Å, l'erreur sur la mesure due à la résolution finie de notre spectromètre est donc  $\delta R \sim 0.4$  Å soit 4 % de la valeur mesurée.

## (2) Durée finie de l'impulsion ionisante.

La projection d'une fonction d'onde sur un état Coulombien de référence ne peut donner une image fidèle de la fonction d'onde que lorsqu'elle est figée pendant la projection. La transition du potentiel de départ vers le potentiel Coulombien doit donc être instantanée.

Lorsque la projection sur le potentiel Coulombien se fait grâce à l'ionisation en champ laser intense ultracourt cette transition n'est pas instantanée. Elle peut avoir lieu pendant une durée qui est de l'ordre de la durée de l'impulsion ionisante. De plus l'ionisation se fait de manière séquentielle. Avant d'atteindre l'état ionique final de charge  $q + q'$ , la molécule passe par des états de charges inférieurs où la répulsion Coulombienne peut exister et pousser la molécule à se dissocier. La fonction d'onde peut donc être déformée pendant l'ionisation. Puisque cette déformation a lieu pendant la durée de l'impulsion ionisante, utiliser des impulsions aussi courtes que possible permet de minimiser la

déformation de l'image du paquet d'ondes due à la durée finie de l'impulsion<sup>1</sup>.

L'erreur sur la mesure dépend de plusieurs paramètres: durée de l'impulsion ionisante, masse des atomes considérés, charge finale des ions, mais une estimation peut être faite en considérant trois cas extrêmes:

- (a) : La molécule est doublement ionisée dès le début de l'impulsion (l'état 1-1 est l'état ionique le plus bas où la répulsion Coulombienne existe), évolue dans cet état pendant  $\tau$  (durée de l'impulsion), puis est instantanément ionisée jusqu'à son état de charge final ( $q + q' > 2$ ) au maximum de l'impulsion.
- (b) : La molécule est ionisée au début de l'impulsion jusqu'à l'état ionique directement inférieur à son état final (charge totale  $q + q' - 1$  où la répulsion Coulombienne est maximale), évolue dans cet état pendant  $\tau$ , puis est ionisée à nouveau vers son état final au maximum de l'impulsion.
- (c) : La molécule est instantanément ionisée jusqu'à son état de charge  $q + q'$  au maximum de l'impulsion (cas de référence).

Pour estimer l'énergie Coulombienne des fragments dans chacun de ces cas, il est nécessaire de considérer des cas particuliers. Afin de correspondre à nos conditions expérimentales, je considère une fonction d'onde (de la molécule d'iode) initialement centrée à  $R_0 = 5 \text{ \AA}$ , ionisée par une impulsion intense de 80 fs et projetée sur le potentiel Coulombien final défini par  $q = q' = 2$ . Dans le cas de référence, (c) un fragment acquiert l'énergie cinétique  $E_{(c)} = 5.76 \text{ eV}$  (4. 1). Dans le cas (b) l'énergie est de 5.47 eV et dans le cas (a) elle est de 5.53 eV. L'écart maximal  $\delta E$  par rapport à la valeur de référence est donc de 5 % de cette valeur. Ceci correspond à une erreur  $\delta R$  sur la valeur de la distance internucléaire égale à 5 % de cette valeur soit  $\sim 0.25 \text{ \AA}$ . La durée finie de l'impulsion ionisante limite donc la résolution de cette mesure mais induit une erreur de quelques %

---

<sup>1</sup> Il est important de noter que la largeur du spectre de l'impulsion ionisante n'a aucun effet sur la résolution. Ceci permet d'augmenter la résolution en utilisant des impulsions aussi courtes que possible malgré l'inévitable élargissement du spectre associé à une réduction de la durée des impulsions.



seulement dans nos conditions expérimentales.

### (3) Rotation de la molécule et translation de son centre de masse.

Même lorsque le paquet d'ondes vibrationnelles à mesurer est statique, la molécule peut initialement avoir une énergie non nulle suivant d'autres degrés de liberté: rotation de la molécule et mouvement d'ensemble du centre de masse. Après l'ionisation, cette énergie est transmise aux fragments.

Lorsque les molécules sont introduites dans la chambre à vide par une micro fuite elles ont une énergie cinétique moyenne de rotation  $E_r = k_B T \sim 25 \text{ meV}$  ( $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T \sim 300 \text{ K}$ ). Lorsqu'une molécule d'iode se dissocie par explosion Coulombienne, chacun des fragments acquiert la moitié de cette énergie sous forme d'énergie cinétique (4. 1). Toutefois, lorsque la molécule tourne la vitesse  $\vec{V}_{\text{rot}}$  de chacun des atomes est perpendiculaire à l'axe internucléaire et cette vitesse n'est pas affectée par l'explosion Coulombienne. L'effet de l'explosion Coulombienne est de fournir aux ions une vitesse supplémentaire  $\vec{V}_0$  dirigée suivant l'axe internucléaire. La vitesse totale des fragments,  $\vec{V} = \vec{V}_{\text{rot}} + \vec{V}_0$ , a donc pour norme  $\sqrt{V_0^2 + V_{\text{rot}}^2}$  et l'erreur sur la mesure, induite par  $V_{\text{rot}}$ , est du second ordre en  $V_{\text{rot}}$ :

$$\frac{\delta R}{R} = 2 \frac{\delta V}{V_0} = \frac{V_{\text{rot}}^2}{V_0^2} \quad (4. 10)$$

Avec une température de rotation de 25 meV, l'erreur sur la valeur de  $R$  mesurée est inférieure à 5 % tant que l'énergie cinétique d'un fragment est supérieure à 0.5 eV. Lors de la fragmentation de  $\text{I}_2^{2+}$  en  $\text{I}^+ - \text{I}^+$ , l'énergie libérée est supérieure à 0.5 eV pour  $R \leq 14.4 \text{ \AA}$ .

Les molécules d'iode introduites à l'aide d'une micro fuite ont une distribution statistique de vitesses initiales le long de l'axe de la chambre à temps de vol. L'énergie cinétique moyenne de translation le long de cet axe est [89]:

$$\frac{1}{2} m_t \langle V_x^2 \rangle = m \langle V_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

où  $m_t$  est la masse de la molécule et  $m$  celle d'un atome d'iode. Cette énergie cinétique introduit une incertitude sur la vitesse des ions détectés égale à:

$$\delta V = 2 \sqrt{\langle V_x^2 \rangle} = 2 \sqrt{\frac{k_B T}{2m}}$$

Ceci introduit une erreur sur la mesure de la distance internucléaire:

$$\frac{\delta R}{R} = 2 \frac{\delta V}{V_0} = 2 \sqrt{\frac{2k_B T}{mV_0^2}} \quad (4.11)$$

A température ambiante ( $k_B T \sim 25$  meV) le déplacement du centre de masse entraîne donc une incertitude sur la mesure inférieure à 20 % lorsque l'énergie Coulombienne totale est supérieure à 10 eV. Pour  $q = q' = 2$ ,  $\frac{\delta R}{R} \leq 20\%$  impose  $R \leq 11.5$  Å. Utiliser des états ioniques finals aussi élevés que possibles permet de réduire l'importance du mouvement initial du centre de masse.

Une autre solution pour contourner cette limitation est d'utiliser des molécules provenant d'un jet moléculaire (effusif ou supersonique). La vitesse transverse des molécules est alors limitée par la géométrie du système et correspond à des températures très faibles. Dans la partie expérimentale où nous utilisons un jet moléculaire, la vitesse transverse initiale des molécules est limitée par la vitesse longitudinale des molécules (de  $5 \times 10^2$  à  $10^3$  m/s) et par le diamètre du diaphragme (200 µm) d'où sont issues les molécules situé 8 cm au-dessus du foyer du faisceau ( $W_0 \sim 5$  µm) où a lieu l'ionisation. Avec ces valeurs la vitesse transverse des molécules est limitée à  $1.2$  m s<sup>-1</sup>, ce qui

correspond à une température transverse de 10 mK. L'erreur sur la mesure due au mouvement du centre de masse est alors négligeable.

#### (4) Potentiel final non-Coulombien.

Dans tout ce manuscrit, le potentiel de référence sur lequel a lieu la projection est considéré comme parfaitement Coulombien. Cette hypothèse est commode mais non indispensable pourvu que le potentiel sur lequel a lieu la projection soit parfaitement connu. Dans ce cas, la distance internucléaire peut être déterminée avec l'énergie cinétique des fragments pourvu que le potentiel de référence change avec la distance internucléaire. Cette technique de mesure par explosion Coulombienne peut être inversée pour mesurer les courbes de potentiel où a lieu la projection lorsque la fonction d'onde de départ est parfaitement connue.

Les courbes d'énergies potentielles réelles peuvent dévier de manière significative des potentiels Coulombiens, en particulier pour les courtes distances internucléaires [90, 91]. L'hypothèse selon laquelle les potentiels ioniques sont purement Coulombiens est d'autant meilleure que les états ioniques finals sont élevés. Dans le cas de l'ion  $I_2^{4+}$  se dissociant en  $I^{2+}-I^{2+}$ , la différence entre le potentiel réel et le potentiel Coulombien passe par un maximum de 4.5 eV en  $R = 2.14 \text{ \AA}$  [90]. Cette différence correspond à une erreur de 16 % sur l'énergie soit une erreur de 0.35 Å sur la mesure de R et est significative pour des courtes distances internucléaires.

Même lorsque les potentiels ioniques sont connus, l'utilisation de cette technique d'imagerie pour les courtes distances internucléaires est problématique lorsque plusieurs courbes de potentiel ayant la même asymptote se dédoublent. L'ionisation en champ

intense permet d'accéder à tous ces potentiels simultanément et la mesure de l'énergie des fragments ne fournit alors pas une image fidèle de la fonction d'onde.

Afin d'éviter ces problèmes, nous nous sommes confinés à l'étude de paquets d'ondes dissociatifs localisés à des distances internucléaires supérieures à  $\sim 8 \text{ \AA}$ .

#### (5) Evolution du taux d'ionisation avec la distance internucléaire.

Pour obtenir une image fidèle de la fonction d'onde lors de sa projection sur le potentiel Coulombien, il est nécessaire que la probabilité d'ionisation soit indépendante de la distance internucléaire sur toute l'étendue de la fonction d'onde<sup>1</sup>. Pour les distances internucléaires larges considérées dans ce chapitre ( $R > 8 \text{ \AA}$ ) et un laser ionisant polarisé perpendiculairement à l'axe internucléaire<sup>2</sup>, la probabilité d'ionisation est effectivement indépendante de la distance internucléaire car l'ionisation est très similaire à l'ionisation d'atomes. Nos résultats expérimentaux confirment que l'on peut négliger cette évolution du taux d'ionisation pour les paquets d'ondes étudiés dans ce chapitre.

#### (6) Effets des charges d'espace.

Après l'ionisation du milieu, les électrons quittent le volume où ils ont été créés plus

---

<sup>1</sup> Si le taux d'ionisation n'est pas constant on peut parfois extraire le profil de la fonction d'onde. En effet, lorsque l'évolution du taux d'ionisation en fonction de la distance internucléaire est parfaitement connue il est aussi possible de corriger les résultats obtenus pour en extraire le profil initial de la fonction d'onde.

<sup>2</sup> L'influence de la polarisation sur la probabilité d'ionisation est étudiée dans le chapitre V où il est montré que le taux d'ionisation peut varier grandement avec la distance internucléaire  $R$ , autour de distances internucléaires plus faibles que celles étudiées ici lorsque le laser utilisé est polarisé parallèlement à l'axe

rapidement que les ions et le volume étudié devient électrostatiquement chargé [92]. Ces charges d'espace peuvent fournir une énergie supplémentaire aux ions détectés et compliquent l'interprétation des résultats. L'effet des charges d'espace étant proportionnel à la densité du milieu ionisé, il est nécessaire de travailler avec des densités aussi faibles que possibles pour pouvoir négliger cet effet. L'énergie due aux charges d'espaces peut être mesurée en laissant les molécules étudiées se dissocier avant ionisation car cette énergie ne dépend pas de la distance internucléaire. Lorsque les molécules sont ionisées quand elles sont complètement dissociées, l'énergie Coulombienne est nulle et l'énergie des fragments est uniquement la somme de l'énergie due aux charges d'espace et de l'énergie cinétique de dissociation des paquets d'ondes.

Ces considérations sont valables pour des paquets d'ondes statiques ou pour des paquets d'ondes évoluant dans le temps. Lorsque l'on considère ces paquets d'ondes dynamiques d'autres limitations doivent être prises en compte.

## ii/ Paquets d'ondes dynamiques.

Lorsque l'on considère des paquets d'ondes qui évoluent dans le temps, les noyaux peuvent avoir une énergie cinétique non nulle  $E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m V_{\text{vib}}^2$ . Lors de l'explosion Coulombienne, les noyaux conservent leur énergie cinétique et acquièrent une énergie potentielle Coulombienne supplémentaire  $E_{\text{coul}}$ . Ce mouvement du paquet d'ondes peut influencer la mesure de deux manières différentes suivant que la durée de l'impulsion ionisante est négligeable ou non.

---

internucléaire. Etudier des molécules ayant une large distance internucléaires à l'aide d'un laser polarisé perpendiculairement à leur axe nous permet de négliger tout changement du taux d'ionisation avec R.

(1) Ionisation instantanée.

Si l'explosion Coulombienne est induite par une impulsion infiniment courte, l'énergie cinétique finale des fragments est:

$$E_{\text{cin}} = E_{\text{Coul}} + E_{\text{vib}}$$

ou encore, en notant  $V_0$  la vitesse des fragments ioniques détectés:

$$\frac{1}{2}mV_0^2 = \frac{1}{2} \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{1}{2}mV_{\text{vib}}^2 \quad (4. 12)$$

La valeur de  $R$  extraite de la mesure de  $V_0$  change donc avec  $V_{\text{vib}}$ . Pour réduire l'influence de cette énergie cinétique, il est nécessaire d'utiliser des états de charges aussi élevés que possible afin de rendre négligeable l'erreur due à l'énergie de vibration.

Lorsque l'énergie de vibration moyenne n'est pas négligeable devant l'énergie Coulombienne, il est possible de minimiser son influence dans deux cas:

- Lorsqu'il est possible d'enregistrer simultanément l'énergie des fragments de plusieurs états de charge finals. La différence entre les énergies mesurées pour les différents états de charge est indépendante de l'énergie cinétique de vibration moyenne.
- Lorsque la fonction d'onde est celle d'un état dissociatif et que la distance internucléaire est très large. Dans ces conditions, la vitesse de dissociation de la molécule est constante et indépendante de la distance internucléaire. La vitesse de dissociation est alors mesurable en laissant la molécule se dissocier jusqu'à l'infini afin que l'énergie Coulombienne de répulsion entre les fragments soit négligeable. L'énergie des fragments détectés est alors uniquement l'énergie de dissociation à mesurer.

Dans ces deux cas, l'incertitude résultante sur la mesure de l'énergie est égale à la largeur de la distribution d'énergies de dissociation  $\delta E$ . L'incertitude sur la valeur de la distance internucléaire mesurée est donc:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta E}{E}$$

ou, avec (4. 1),

$$\delta R(\text{\AA}) = \frac{R(\text{\AA})^2 \delta E(\text{eV})}{7.2 qq'} \quad (4. 13)$$

L'erreur due à l'incertitude sur l'énergie de dissociation est minimisée en utilisant des états de charge aussi hauts que possible.

## (2) Ionisation non instantanée.

Si l'impulsion ionisante n'est pas infiniment courte, le paquet d'ondes peut continuer à évoluer pendant l'ionisation. La projection du paquet d'ondes sur le potentiel Coulombien reflète l'intégrale de la fonction d'onde pendant la durée de l'ionisation. Si le paquet d'ondes se déplace, pendant l'ionisation, avec une vitesse de dissociation  $V_{\text{vib}}$ , l'incertitude sur la position due au mouvement du paquet d'ondes est:

$$\delta R \sim V_{\text{vib}} \tau_{\text{eff}} \quad (4. 14)$$

où  $\tau_{\text{eff}}$  est la durée effective de l'ionisation. Cette durée effective est de l'ordre de la durée de l'impulsion<sup>1</sup>. Les vitesses typiques de dissociation des paquets d'ondes que nous avons

---

<sup>1</sup> Cette durée effective d'ionisation pourrait être inférieure à la durée de l'impulsion ionisante car l'ionisation en champ intense est un phénomène très non-linéaire. Pourtant, ceci nécessite que les molécules étudiées soient toutes irradiées par la même intensité à un instant donné. Dans notre expérience, le profil spatial des faisceaux utilisés est Gaussien. L'intensité maximale du champ change donc d'un point à l'autre du volume étudié. Aux extrémités du volume où a lieu l'ionisation, le champ maximal n'est suffisant pour déclencher l'ionisation qu'au maximum de l'impulsion. Au centre du volume étudié, le champ maximal est plus grand et l'ionisation peut avoir lieu avant le maximum de l'impulsion. Dans notre expérience, les ions détectés peuvent donc être créés pendant une durée de l'ordre de la durée de l'impulsion ionisante.

utilisés sont de 10 à 20 Å / ps. Avec nos impulsions de 80 fs, l'erreur sur la mesure induite par le mouvement du paquet d'ondes pendant l'ionisation est de l'ordre de 0.8 à 1.6 Å. Là encore, minimiser la durée de l'impulsion ionisante permet d'augmenter la résolution de la méthode.

La technique d'imagerie de paquet d'ondes par explosion Coulombienne induite par un champ intense ultracourt a donc une résolution limitée par plusieurs facteurs. Avec les conditions expérimentales typiques considérées dans ce chapitre, les limites imposées sur la résolution de la mesure sont de l'ordre de l'angström ou d'une fraction d'angström. Cette méthode de mesure a une résolution d'autant meilleure que les impulsions utilisées sont courtes et intenses. Le développement de sources intenses de 10 fs ou moins [69] devrait permettre d'améliorer la résolution accessible jusqu'à une fraction d'angström. De plus cette technique a l'avantage de permettre une synchronisation facile de l'impulsion intense ionisante (sonde) avec d'autres impulsions femtosecondes (pompes) et est donc bien adaptée aux études pompe-sonde résolues en temps.

La partie suivante illustre les possibilités actuelles de cette technique en suivant l'évolution temporelle de paquets d'ondes dissociatifs de la molécule d'iode.



#### 4/ Démonstration de la faisabilité expérimentale.

##### 4. a/ Présentation de l'expérience.

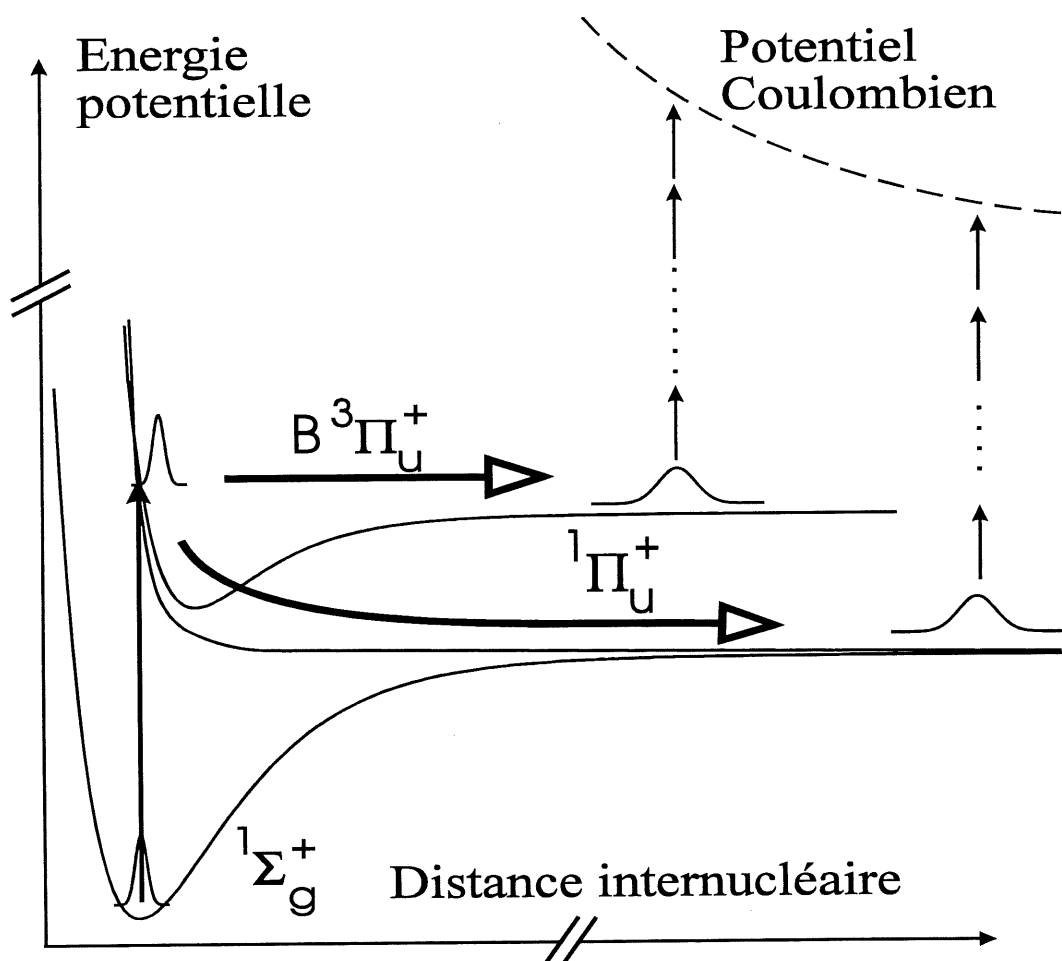


Figure 4.10 : Courbes de potentiel de l'iode illustrant la préparation des paquets d'ondes dissociatifs dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  et dans l'état  $1\Pi_u^+$  par une transition à un photon (485 nm). Après une période d'évolution connue, les paquets d'ondes sont projetés sur le potentiel Coulombien en les ionisant avec une impulsion sonde intense ultracourte.

Afin de prouver la faisabilité de notre technique d'imagerie résolue dans le temps, nous avons étudié des paquets d'ondes évoluant très lentement. Ces paquets d'ondes sont créés en excitant la molécule d'iode avec une impulsion ultracourte ( $\sim 300$  fs) centrée à 485 nm ( $\sim 20\,600\text{ cm}^{-1}$ ). En partant de l'état fondamental,  $X\ ^1\Sigma_g^+$ , une transition à un photon (de longueur d'onde proche de 485 nm) permet d'exciter des molécules dans l'état  $B\ ^3\Pi_u^+$  au dessus du seuil de dissociation (situé à  $20\,044\text{ cm}^{-1}$ ) [93]. Pour des distances internucléaires supérieures à  $\sim 6\text{ Å}$ , le paquet d'ondes évolue avec une vitesse constante d'environ  $5.5\text{ Å / ps}$ . Cette transition à un photon permet aussi de créer un paquet d'ondes dans l'état  $^1\Pi_u^+$ . Après un temps d'évolution connu, ces deux paquets d'ondes sont analysés par projection sur le potentiel Coulombien de référence (Fig. 4.10). La projection se fait en ionisant les paquets d'ondes avec une impulsion intense ultracourte (80 fs) centrée à 625 nm.

#### 4. b/ Montage expérimental.

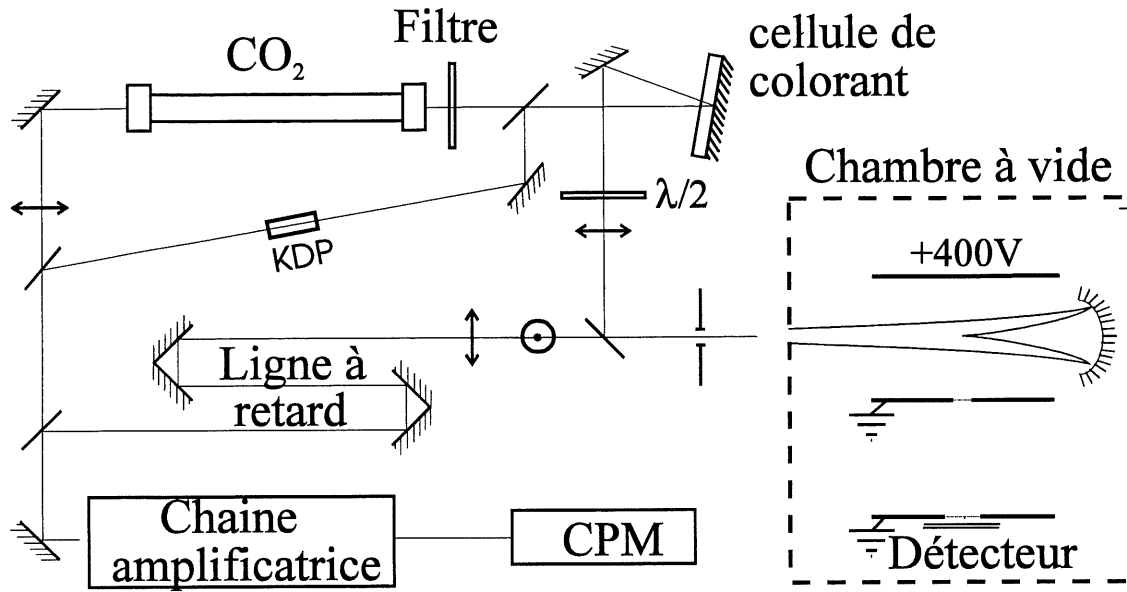


Figure 4.11 : Schéma du montage expérimental utilisé pour suivre l'évolution temporelle des paquets d'ondes dissociatifs.

Les impulsions femtosecondes sont obtenues grâce à un laser à colorant délivrant des impulsions centrées à la longueur d'onde de 625 nm avec un taux de répétition d'environ 100 MHz. Ce laser est un laser de type CPM (colliding pulse mode-locked) [94, 95], laser en anneau contenant deux régions où le faisceau est focalisé (focalisation du faisceau sur un jet d'absorbant saturable (DODCI) et sur un jet amplificateur (Rhodamine 620) pompé par environ 3 W provenant d'un laser à Argon). La cavité contient une ligne à prismes qui permet de compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par les jets. Cette ligne à prismes permet de régler la durée des impulsions obtenues à la sortie de l'oscillateur qui délivre de manière routinière des impulsions de 50 - 60 fs. Ce laser est le premier composant du montage expérimental schématisé sur la figure (4.11).

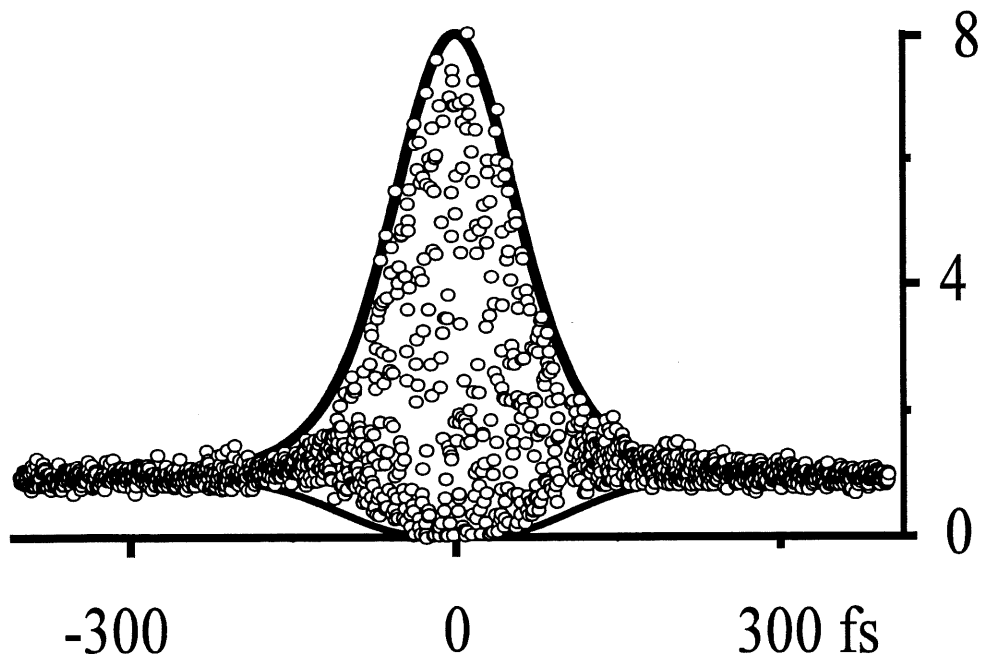


Figure 4.12 *Courbe d'autocorrélation interférométrique des impulsions amplifiées. L'autocorrélation (représentée en traits gras) d'une impulsion de 80 fs ayant pour profil une sécante hyperbolique au carré ( $\text{sech}^2$ ) reproduit bien le profil de l'autocorrélation mesurée.*

Les impulsions sont ensuite amplifiées dans une chaîne amplificatrice à colorant [96] pompée, à 10 Hz, par un laser YAG doublé. L'amplification se fait grâce à quatre cellules de colorant dites "prismes de Bethune". Les deux premiers prismes, préamplificateurs, permettent d'amplifier (à 10 Hz) l'énergie de quelques impulsions d'un facteur suffisant pour saturer l'absorption d'un jet d'absorbant saturable (Vert de Malachite). Les impulsions non amplifiées et l'émission spontanée des prismes sont totalement absorbées. Les impulsions transmises par le jet sont ensuite amplifiées dans deux prismes amplificateurs de puissance. Le premier prisme, de diamètre  $\sim 2$  mm, est suivi d'un filtre spatial et d'un deuxième prisme de Bethune à double passage de diamètre  $\sim 5$  mm. Un filtre spatial sous vide permet alors d'obtenir un profil spatial quasi-Gaussien. Les impulsions, étirées par leur passage dans les prismes amplificateurs, sont recomprimées à

l'aide d'un compresseur à deux réseaux. Après recompression, les impulsions ont une durée de 80 fs (Fig. 4.12) et une énergie d'environ 250  $\mu$ J. Le spectre des impulsions, large de 10 nm, est centré à environ 625 nm.

Cette expérience nécessite deux impulsions centrées à des longueurs d'ondes différentes: impulsion excitatrice (pompe) centrée à 485 nm et impulsion intense (sonde) centrée à 625 nm et synchronisées.

L'impulsion sonde est obtenue en utilisant directement environ 25% ( $\sim 60 \mu$ J) de l'impulsion obtenue en sortie de la chaîne amplificatrice. Une ligne à retard est insérée sur le trajet de cette impulsion vers la chambre à vide où a lieu l'expérience afin de pouvoir contrôler avec précision le délai entre l'impulsion excitatrice (pompe) et cette impulsion ionisante (sonde). Dans cette expérience, la polarisation de l'impulsion sonde est perpendiculaire à l'axe de la chambre à temps de vol. Cette direction de polarisation permet de réduire le signal obtenu en absence d'excitation (voir figure (4.7)) [97, 98] et ainsi de réduire le bruit dû aux molécules non excitées.

L'impulsion excitatrice, centrée à 485 nm, est produite par génération de continuum spectral [61, 99, 100] qui permet d'obtenir une impulsion ultracourte très large spectralement. La génération de continuum dans les gaz permet d'obtenir une bonne efficacité de conversion en énergie. Ce continuum spectral est obtenu en focalisant  $\sim 60 \mu$ J (25%) de l'impulsion amplifiée dans une cellule contenant du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à une pression de 25 bar avec une lentille de 1 m de focale ( $f / 50$ ). Nous avons essayé différents gaz pour optimiser l'énergie obtenue dans la plage de longueur d'onde désirée (longueurs d'ondes comprises entre 480 et 490 nm sélectionnées par un filtre interférentiel). En utilisant du  $\text{CO}_2$  (25 bar), l'énergie obtenue est de  $\sim 30$  nJ et le profil spatial du faisceau est irrégulier. En utilisant du krypton, le profil spatial est plus régulier mais l'énergie obtenue est environ 3 fois plus faible. Puisque maximiser le nombre de

photons disponibles pour l'excitation était notre principal souci, nous avons opté pour le  $\text{CO}_2$ .

L'impulsion obtenue à la sortie de la cellule à génération de continuum est ensuite amplifiée jusqu'à  $\sim 200$  nJ par double passage dans une cellule à colorant (Coumarin 480). Cette cellule est pompée longitudinalement par une impulsion UV (312 nm) résultant du doublage des 50 % restants de l'impulsion initiale dans un cristal de KDP (long de 5 cm). Une lame demie onde (d'ordre zéro) permet ensuite d'orienter la polarisation de l'impulsion excitatrice parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de la chambre à temps de vol. Comme cela est précisé par la suite, contrôler la direction de polarisation de l'impulsion excitatrice permet de choisir l'état excité dans lequel les paquets d'ondes sont créés.

Les faisceaux sonde et pompe sont recombinaés spatialement à l'aide d'un miroir dichroïque puis focalisés sur une ouverture de  $200\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre (inférieur aux diamètres des faisceaux). Ce filtre spatial impose la géométrie des faisceaux transmis. Un miroir parabolique ( $f = 5\text{ cm}$ ,  $f/2$ ) fait ensuite l'image de cette ouverture à l'intérieur de la chambre à vide au centre de la partie accélératrice de la chambre à temps de vol (Fig. 4.5). Le rapport de magnification du système d'imagerie est 20. A l'intérieur de la chambre à vide, les deux faisceaux se recouvrent donc sur une zone de  $10\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre. En ce point, l'intensité maximale du faisceau sonde est  $I_{\text{max}} \sim 9 \times 10^{14}\text{ W / cm}^2$  et celle du faisceau pompe est  $\sim 10^{12}\text{ W / cm}^2$  pour une impulsion sonde de 300 fs.

La durée de l'impulsion sonde et le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde sont déterminés en intercorrélant ces deux impulsions dans un cristal de KDP (épaisseur =  $100\text{ }\mu\text{m}$ ). Pour réaliser cette intercorrélation, nous insérons un miroir après le filtre spatial et une lame de silice fondue d'épaisseur équivalente à celle de la fenêtre d'entrée de la chambre à vide (épaisseur =  $1.5\text{ cm}$ ) sur le trajet des faisceaux. La durée

des impulsions et le délai qui les sépare sont donc identiques aux valeurs obtenues dans la chambre à vide.

#### 4. c/ Résultats obtenus.

L'excitation de molécules d'iode initialement dans leur état fondamental  $X\ ^1\Sigma_g^+$  (notations spectroscopiques) ou  $X\ 0^+g\ (^1\Sigma)$  (notations de couplage spin-orbite) par un photon de 485 nm crée deux paquets d'ondes dissociatifs : l'un dans l'état  $B\ ^3\Pi_u^+$  (ou  $B\ 0^+u\ (^3\Pi)$ ) et l'autre dans l'état  $^1\Pi_u$  (ou  $1u\ (^1\Pi)$ ). La symétrie de ces états est différente. La transition vers l'état  $B\ ^3\Pi_u^+$  est une transition parallèle (la projection du moment angulaire orbital suivant l'axe internucléaire ne change pas :  $\Delta\Lambda = 0$ ) alors que la transition vers l'état  $^1\Pi_u$  est une transition perpendiculaire ( $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) [101]. Lorsque l'impulsion excitatrice est polarisée parallèlement à l'axe de la chambre à temps de vol, les molécules alignées suivant l'axe de la chambre ne peuvent donc être excitées que dans l'état  $B\ ^3\Pi_u^+$ . A l'opposé, si cette impulsion est polarisée perpendiculairement à l'axe, les molécules orientées suivant l'axe ne peuvent être excitées que dans l'état  $^1\Pi_u$ . Puisque seules les molécules alignées avec l'axe de la chambre à temps de vol donnent naissance à des fragments qui peuvent être détectés, contrôler la direction de la polarisation de l'impulsion excitatrice permet d'étudier l'un ou l'autre des deux paquets d'ondes.

La polarisation de l'impulsion sonde est choisie perpendiculaire à l'axe de la chambre pour deux raisons. (1) La probabilité d'ionisation est indépendante de la distance internucléaire<sup>1</sup>. (2) Le signal dû aux molécules non excitées est minimisé. En effet, les

---

<sup>1</sup> La dépendance du taux d'ionisation en fonction de la distance internucléaire et l'influence de la polarisation de l'impulsion ionisante sont étudiés dans le chapitre suivant. Pour les distances internucléaires

molécules qui sont dans leur état fondamental donnent naissance à plus de fragments dans la direction de la polarisation du laser que dans les directions perpendiculaires [97, 98]. Même si la contribution des molécules non excitées au signal total est faible, les spectres obtenus sont corrigés en soustrayant les spectres enregistrés avec les deux impulsions (pompe et sonde) avec un spectre de référence où seule l'impulsion sonde est utilisée<sup>1</sup>.

La figure (4.13) (respectivement 4.14) représente les spectres de temps de vol obtenus lorsque les fragments ioniques provenant des molécules excitées dans l'état  $^1\Pi_u^+$  (respectivement B  $^3\Pi_u^+$ ) sont détectés. Ces spectres correspondent à la détection des ions  $I^{2+}$  pour plusieurs délais entre l'impulsion excitatrice (pompe) et l'impulsion sonde. Ces spectres sont constitués de structures symétriques à deux pics qui correspondent chacun à la détection d'ions éjectés vers le détecteur ou dans la direction opposée. La distance entre les pics décroît lorsque le délai pompe - sonde s'accroît, ce qui signifie bien que l'énergie cinétique des fragments décroît lorsque la distance internucléaire augmente.

---

où nous travaillons ( $R \geq 8 \text{ \AA}$ ) la probabilité d'ionisation est indépendante de la valeur de la distance internucléaire.

<sup>1</sup>Aucune correction n'est nécessaire pour s'affranchir de l'effet de l'impulsion pompe seule car l'impulsion pompe seule n'est pas suffisamment intense pour ioniser les molécules.



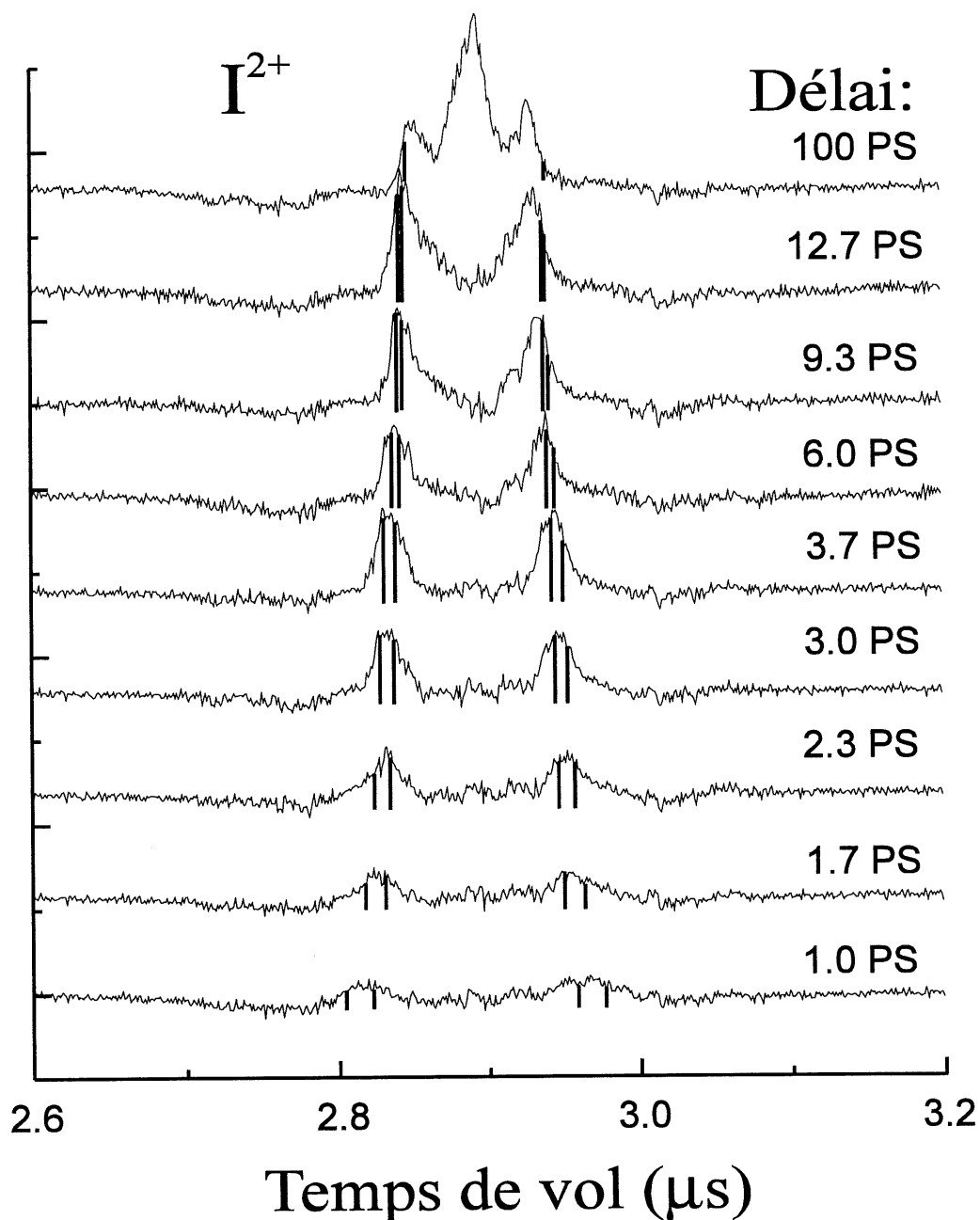


Figure 4.13 : Spectres de temps de vol d'ions  $I^{2+}$  provenant de molécules d'iode excitées dans l'état  $^1\Pi_u^+$  (impulsion excitatrice polarisée perpendiculairement à l'axe de la chambre à temps de vol) pour plusieurs temps d'évolution du paquet d'ondes dissociatif. La position théorique du signal est indiquée en traits pleins. (voir page 102 pour les explications sur le profil obtenu après un délai de 100 ps).

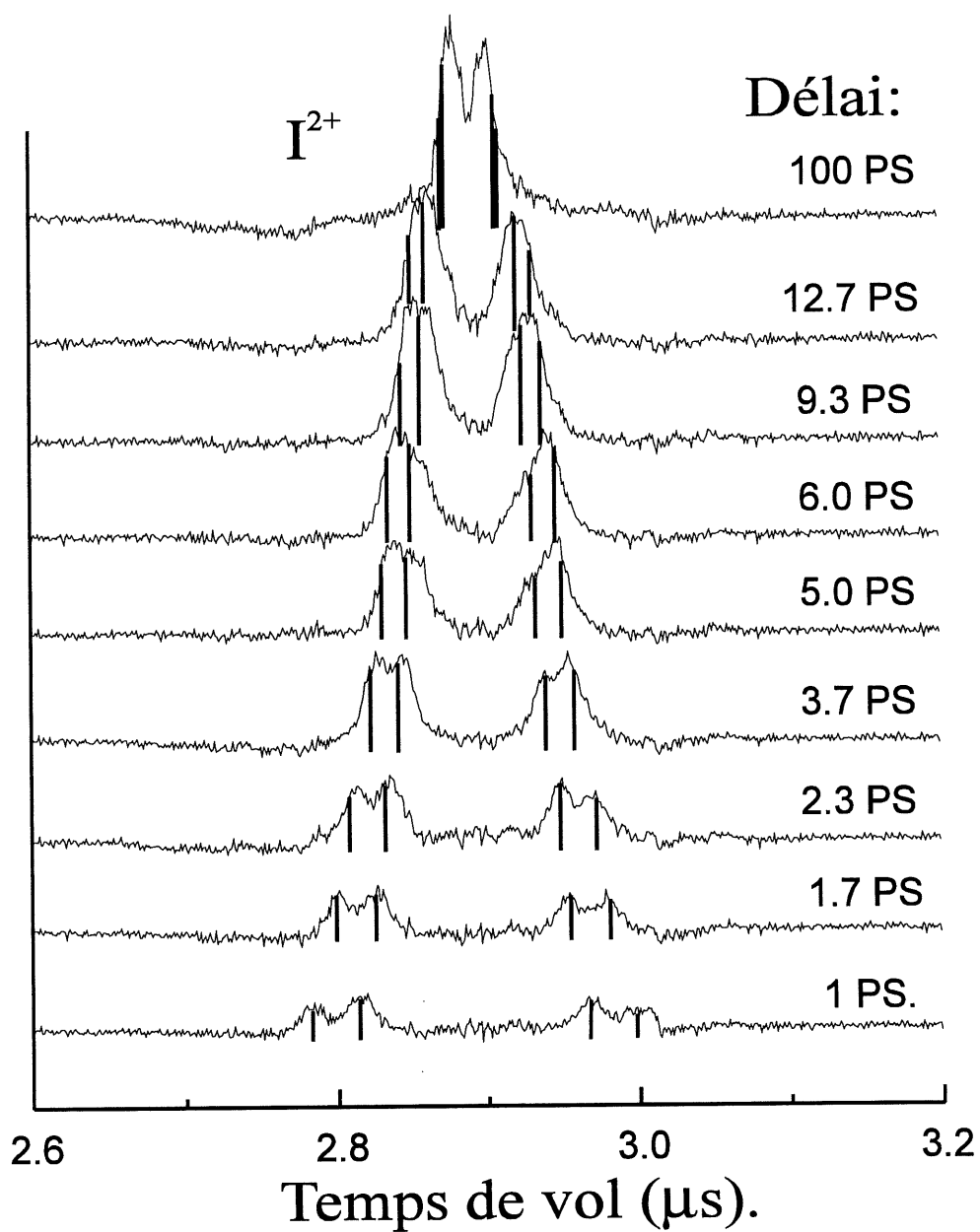


Figure 4.14 : Spectres de temps de vol d'ions  $I^{2+}$  provenant de molécules d'iode excitées dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  (impulsion excitatrice polarisée parallèlement à l'axe de détection) pour plusieurs temps d'évolution du paquet d'ondes dissociatif. La position théorique du signal est indiquée en traits pleins.

Chacun des spectres des figures (4.13) et (4.14) est obtenu en faisant une moyenne sur 20 000 impulsions laser. La pression d'iode introduite par une micro-fuite dans la chambre à temps de vol est de  $\sim 5 \times 10^{-8}$  Torr (pression résiduelle  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr). Le potentiel accélérateur est de 400 V (133 V / cm). Les diamètres des ouvertures percées dans les électrodes de déflexion sont  $\phi_1 = 1$  mm et  $\phi_2 = 2$  mm.

Lorsque le paquet d'ondes évolue dans l'état  $B^3\Pi_u^+$ , les spectres sont constitués de deux paires de pics. Les deux pics caractéristiques des ions les plus énergétiques (pics les plus externes) sont dus aux ions  $I^{2+}$  provenant de l'explosion Coulombienne de l'ion moléculaire  $I_2^{4+}$  en  $I^{2+}-I^{2+}$  (2-2). Les deux pics internes (caractéristiques d'ions moins énergétiques) sont dûs aux ions  $I^{2+}$  provenant de la dissociation de  $I_2^{3+}$  en  $I^{2+}-I^+$  (2-1).

Lorsque le paquet d'ondes évolue dans l'état  $^1\Pi_u^+$  les pics provenant des ions moléculaires  $I_2^{4+}$  et  $I_2^{3+}$  ne sont pas résolus. Ceci est dû à la vitesse de dissociation des molécules neutres (la vitesse des paquets d'ondes) qui est plus grande dans l'état  $^1\Pi_u^+$  que dans l'état  $B^3\Pi_u^+$ . Les distances internucléaires mesurées dans l'état  $^1\Pi_u^+$  sont donc, pour un même délai, supérieure aux distances internucléaires mesurées dans l'état  $B^3\Pi_u^+$ ; les énergies Coulombiennes des fragments sont donc inférieures ainsi que la différence entre ces énergies.

Les vitesses de dissociation des molécules excitées peuvent se calculer en connaissant la population des niveaux vibrationnels de l'état fondamental, les fréquences contenues dans l'impulsion excitatrice et les courbes de potentiel des états excités. A température ambiante, 65% des molécules d'iode sont dans le niveau vibrationnel  $v = 0$ , 23 % sont dans le niveau  $v = 1$ , 8 % dans  $v = 2$ , 3 % dans  $v = 3$  et 1 % dans  $v = 4$ . Pour la longueur d'ondes centrale d'excitation,  $\lambda = 485$  nm ( $20\,621\text{ cm}^{-1}$ ), le facteur de Franck-Condon

change suivant le niveau vibrationnel de départ. En prenant ce facteur égal à 1 pour une transition de  $v = 0$  vers l'état B, il est de 2.35 en partant de  $v = 1$ , de 2.4 en partant de  $v = 2$ , de 1.2 à partir de  $v = 3$  et de 0.23 en partant de  $v = 4$ . Les états  $B^3\Pi_u^+$  et  $^1\Pi_u^+$  se dissocient aux énergies  $20\,044\text{ cm}^{-1}$  et  $12\,441\text{ cm}^{-1}$ . En considérant la population initiale des différents états vibrationnels et la probabilité de transition (facteur de Franck-Condon) associée, on obtient une vitesse moyenne de dissociation asymptotique ( $R \geq 6\text{ Å}$ ) de  $V_{\text{dis}} \sim 5.5\text{ Å / ps}$  pour le paquet d'ondes dans l'état B et  $V_{\text{dis}} \sim 17.8\text{ Å / ps}$  pour celui qui évolue dans l'état  $^1\Pi_u^+$ . A partir des courbes de potentiel, il est possible d'estimer l'évolution moyenne du paquet d'onde le long de la distance internucléaire pour les distances où les courbes de potentiel sont quasi plates (valable pour les longs délais où nos spectres sont enregistrés):

$$R (\text{Å}) = 5.5 t (\text{ps}) + 3.9 \quad \text{pour l'état } B^3\Pi_u^+,$$

$$R (\text{Å}) = 17.8 t (\text{ps}) + 2.0 \quad \text{pour l'état } ^1\Pi_u^+$$

Cette évolution des paquets d'ondes permet de calculer les énergies (4. 12) des fragments détectés ( $q = 2, q' = 1$  ou  $2$ ) en fonction du temps d'évolution des paquets d'ondes :

$$\frac{1}{2}mV_0^2 = \frac{1}{2} \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{1}{2}m\left(\frac{V_{\text{dis}}}{2}\right)^2$$

ce qui se traduit, dans les spectres de temps de vol, par un écart  $\Delta\tau$  (4. 2) entre le temps d'arrivée des fragments de charge  $q$ :

$$\Delta\tau = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{q'}{q} \frac{m}{\pi\epsilon_0 R} + \frac{m^2 V_{\text{dis}}^2}{q^2}} \quad (4. 15)$$

Les écarts de temps de vol,  $\Delta\tau$ , sont représentés par des traits pleins sur les figures (4.13) et (4.14) et coïncident bien avec les positions mesurées des différents pics, en

particulier pour des courts délais d'évolution<sup>1</sup>. Lorsque le temps d'évolution augmente, l'énergie cinétique des fragments est de plus en plus faible et la sensibilité aux incertitudes sur les conditions d'excitation (spectre large de l'impulsion excitatrice, distributions de niveaux vibrationnels de départ) et aux différents facteurs qui limite la résolution (mouvement du centre de masse des molécules (4. 11), élargissement du signal vers les basses énergies (4. 7)) devient de plus en plus importante. De plus, lorsque l'énergie cinétique des fragments est trop faible, l'angle d'acceptance devient très grand (4. 6, p126). La vitesse des fragments suivant l'axe de la chambre peut alors être significativement plus faible que leur vitesse totale. L'énergie des fragments semble alors plus faible que sa valeur réelle. Ceci est illustré sur le spectre de la figure (4.13) correspondant à un délai d'évolution infini (100 ps) après une excitation par une impulsion polarisée perpendiculairement à l'axe de la chambre. Dans ce spectre, les fragments ioniques provenant de molécules excitées dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  sont détectés (pic central). Ces fragments sont éjectés perpendiculairement à l'axe de la chambre à temps de vol mais leur énergie cinétique est si faible que l'angle d'acceptance est  $\frac{\pi}{2}$  ( $\phi_1 = 1$  mm) et les fragments sont détectés. Leurs vitesses étant principalement perpendiculaires à l'axe de la chambre à temps de vol, la projection sur cet axe est nulle et ces fragments apparaissent sous la forme d'un pic unique placé au centre du spectre.

La technique d'explosion Coulombienne induite par un champ ultracourt permet de suivre la position moyenne des paquets d'ondes et de mesurer leurs profils spatiaux. Pour un paquet d'ondes évoluant dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  pendant un délai de 1 ps, il est possible de résoudre les pics provenant des différents canaux d'explosion Coulombienne. En considérant le pic provenant des fragments  $I^{2+}$  les plus énergétiques (explosion

---

<sup>1</sup> Le fait que l'on puisse détecter des paquets d'ondes évoluant soit dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  soit dans l'état  $^1\Pi_u$  en changeant la polarisation de l'impulsion sonde montre bien que les fragments détectés (ayant une vitesse alignée avec l'axe du spectromètre) proviennent de molécules alignées avec l'axe de la chambre à temps de vol avant l'irradiation par l'impulsion sonde. L'impulsion sonde ne réaligne donc pas les molécules qui donnent naissance aux fragments que l'on détecte.

Coulombienne de  $I_2^{4+}$  en  $I^{2+}$ - $I^{2+}$ ) et une vitesse moyenne de dissociation  $V_{\text{dis}} = 3.9 \text{ \AA} / \text{ps}$ , on peut extraire la distribution de distances internucléaires à partir des spectres enregistrés. Inverser la formule (4. 15) permet d'obtenir la distance internucléaire correspondante à un écart de temps de vol  $\Delta\tau$  donné:

$$R = \frac{q' m}{q\pi\epsilon_0} \frac{1}{(E\Delta\tau)^2 - \left(\frac{mV_{\text{dis}}}{q}\right)^2}$$

La probabilité associée à une valeur de R est obtenue en mesurant le signal détecté pour cette valeur de  $\Delta\tau$  et en le corrigeant pour prendre en compte l'efficacité de détection du système qui est inversement proportionnelle à l'énergie cinétique des fragments. La figure (4.15) représente la fonction d'onde obtenue en déconvoluant point par point le spectre corrigé.

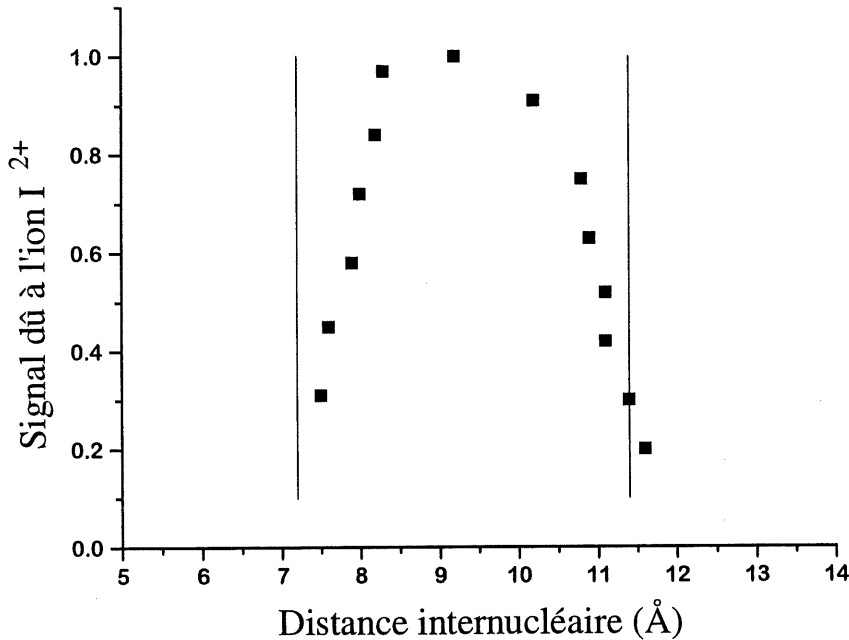


Figure 4.15 : *Fonction d'onde obtenue après déconvolution du signal dû à l'ion  $I^{2+}$  provenant de l'explosion Coulombienne de  $I_2^{4+}$ . Le paquet d'ondes est mesuré après une*

évolution de 1 ps dans l'état  $B^3\Pi_u^+$ . Les limites extrêmes estimées de la fonction d'onde (voir texte) sont également représentées (traits pleins).

Pour estimer l'étendue maximale de la fonction d'onde dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  après une picoseconde dans nos conditions expérimentales, nous avons considéré deux cas extrêmes :

- (1) une molécule, initialement dans l'état  $v = 2$  (à température ambiante les niveaux supérieurs à  $v = 2$  ne sont pas peuplés de manière significative) excitée à  $t = -150$  fs par un photon ayant une longueur d'onde de 480 nm<sup>1</sup>.
- (2) Une molécule, initialement dans  $v = 0$ , excitée à  $t = +150$  fs par un photon de 490 nm.

Dans ces deux cas, pour  $t \geq 500$  fs, la distance internucléaire moyenne évolue suivant les formules:

$$R_{v=0, \lambda=490\text{nm}} (\text{\AA}) \approx 3.9 + 3.9 t(\text{ps})$$

$$R_{v=2, \lambda=480\text{nm}} (\text{\AA}) \approx 3.4 + 6.9 t(\text{ps})$$

Après 850 fs d'évolution, la composante la plus lente des paquets d'ondes est donc au moins à la distance internucléaire de 7.2 Å. La composante la plus rapide est à une distance inférieure à 11.3 Å après une évolution de 1.15 ps. Ces deux distances internucléaires permettent donc d'estimer l'étendue maximale des paquets d'ondes excités dans l'état  $B^3\Pi_u^+$  par notre impulsion de 300 fs. Les valeurs obtenues expérimentalement sont bien contenues dans cet intervalle et montrent que la résolution de cette mesure est d'environ 3 Å autour d'une distance internucléaire de 10 Å.

Ces résultats expérimentaux prouvent donc la faisabilité de la méthode d'imagerie résolue en temps de paquets d'ondes vibrationnelles dissociatifs par explosion Coulombienne. L'un des intérêts de travailler à une longueur d'onde d'excitation de

---

<sup>1</sup> L'impulsion excitatrice est longue de 300 fs, centrée à 485 nm et a une largeur spectrale de 10 nm.

485 nm est la lente évolution du paquet d'ondes créé dans l'état B. Toutefois, la nécessité de créer l'impulsion excitatrice par génération de continuum amplifié impose de travailler avec peu de photons excitateurs. Le signal n'est alors pas suffisamment important pour étudier les paquets d'ondes dans les zones où la résolution est la meilleure (courtes distances internucléaires) mais où l'efficacité de détection est très faible. Afin de contourner ces limitations et d'augmenter notre résolution, nous avons choisi d'utiliser des molécules refroidies par jet moléculaire et d'exciter les molécules directement avec une impulsion centrée à 625 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

## 5/ Résolution de la mesure et contrôle de paquet d'ondes.

### 5.a / Excitation des molécules à 625 nm.

Afin d'améliorer la fidélité des images de paquets d'ondes obtenues et d'explorer les possibilités de contrôle des paquets d'ondes, nous avons augmenté la résolution de notre mesure. Pour augmenter cette résolution, nous avons fait trois modifications importantes au montage expérimental précédemment décrit :

- (1) Les molécules sont introduites dans la chambre à vide par un jet moléculaire. Ceci permet de réduire les distributions thermiques initiales des molécules.
- (2) L'impulsion excitatrice, centrée à 625 nm, est une fraction de l'impulsion amplifiée fournie par la chaîne amplificatrice. Cette longueur d'onde permet d'exciter efficacement un paquet d'ondes dissociatif dans l'état  $A^3\Pi_u$  [74] tout en augmentant considérablement le nombre de photons utilisables puisque l'étape de



génération de continuum devient inutile. Cette modification permet d'augmenter le signal mesuré.

(3) nous avons réduit les diamètres des diaphragmes qui permettent de sélectionner la direction de vol des fragments dans la chambre à temps de vol. Ceci permet d'avoir une meilleure résolution sur la mesure des vitesses des fragments.

#### i/ Montage expérimental.

En excitant des molécules d'iode initialement dans leur état fondamental avec une impulsion pompe ultracourte centrée à 625 nm, la transition à un photon vers l'état  $A^3\Pi_u$  se fait efficacement [74] et un paquet d'ondes dissociatif y est créé. A 625 nm, l'état  $^1\Pi_u$  peut aussi être peuplé mais la probabilité d'excitation est environ dix fois plus faible. La longueur d'onde d'excitation choisie, 625 nm, est celle que l'on obtient en sortie de notre chaîne amplificatrice.

Dans cette expérience les deux impulsions pompe et sonde ont exactement le même profil spectral mais des intensités différentes. Ces deux impulsions sont produites à partir de l'impulsion sortante de la chaîne amplificatrice grâce à un interféromètre de Michelson (figure 4.16). Ce Michelson permet de contrôler continûment le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde et a un miroir partiellement réfléchissant ( $R \sim 30\%$ ) qui permet de réduire l'intensité de l'impulsion pompe. Les deux faisceaux sortant sont focalisés par une lentille de 1.5 m de focale ( $f/150$ ) à proximité d'une ouverture de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre<sup>1</sup>. Un miroir parabolique (de focale = 5 cm) fait ensuite l'image de cette ouverture au centre de la partie accélératrice de la chambre à temps de vol (avec un facteur de grandissement égal à 20). Au foyer, l'impulsion sonde a une intensité maximale d'environ  $5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$  et l'impulsion pompe d'environ  $1.5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ .

---

<sup>1</sup> L'ouverture n'est pas placée exactement au foyer du faisceau afin qu'elle impose la divergence des faisceaux transmis.

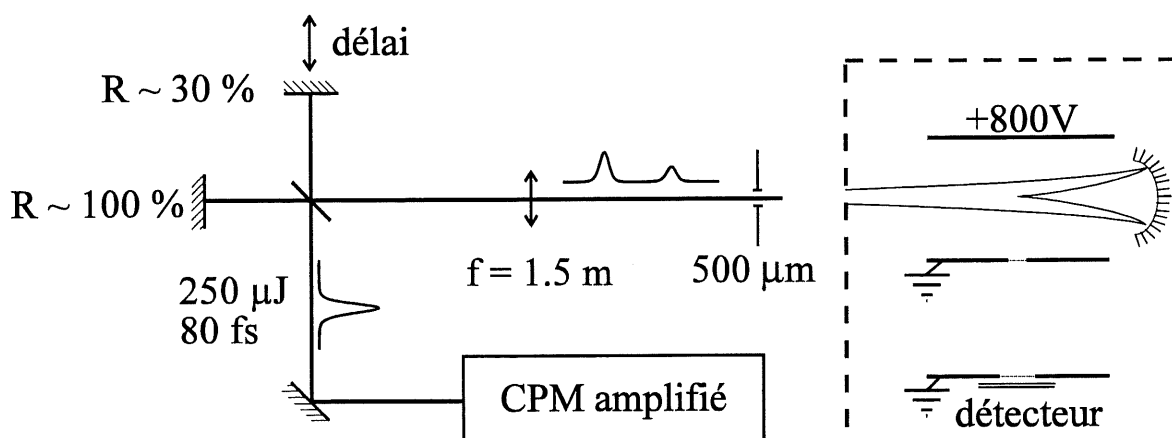


Figure 4.16 : Schéma du montage expérimental utilisé lorsque les paquets d'ondes sont excités à 625 nm. L'impulsion provenant de la chaîne femtoseconde amplificatrice est séparée en deux impulsions, d'intensités différentes, grâce à un interféromètre de Michelson ayant un miroir partiellement réfléchissant. Ces deux faisceaux polarisés perpendiculairement à l'axe du spectromètre à temps de vol sont focalisés dans la chambre à temps de vol. Les molécules sont introduites dans la chambre à l'aide d'un jet moléculaire dont l'axe est perpendiculaire au plan de la figure.

Les molécules d'iode sont injectées dans la chambre à temps de vol grâce à un jet moléculaire pulsé. Un mélange de 0.3 Torr d'iode et de 750 Torr d'hélium subit une détente au travers d'une ouverture de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre située 8 cm au-dessus du point où les faisceaux sont focalisés. Nous n'avons pas mesuré les températures de rotation,  $T_{\text{rot}}$ , ou de vibration,  $T_{\text{vib}}$ , des molécules mais des mesures de fluorescence induite par laser menées dans des conditions très similaires [102] ont fourni des températures de rotation  $T_{\text{rot}} \leq 10 \text{ K}$  et  $T_{\text{vib}} \leq 200 \text{ K}$ . La densité des molécules au foyer, qui peut être estimée en considérant une détente libre parfaite [103], est de l'ordre de  $10^{11} \text{ molécules / cm}^3$ . Le mouvement transverse du centre de masse des molécules est limité par les dimensions de l'ouverture ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ), du foyer des faisceaux pompe et sonde ( $\sim 25 \mu\text{m}$ ) et par le temps de vol ( $\sim 100 \mu\text{s}$ ) des molécules entre l'ouverture et le

foyer. La vitesse transverse du centre de masse ( $\leq 1 \text{ ms}^{-1}$ ) ne limite pas la résolution de cette expérience.

Les molécules d'iode introduites dans la chambre à temps de vol sous ces conditions ont une vitesse<sup>1</sup> d'environ  $1400 \text{ ms}^{-1}$  suivant l'axe du jet. Cette vitesse empêche de mesurer simultanément le temps de vol de tous les fragments ioniques avec notre spectromètre (Fig. 4.17). En effet, les électrodes de déflexion sont percées d'une ouverture qui permet de sélectionner la direction de la vitesse d'éjection des fragments ioniques. Tous les fragments ioniques sont créés au même instant et au même endroit mais seuls ceux qui ont le temps de vol adéquat peuvent passer au travers des ouvertures. Ce temps de vol est différent pour chacun des fragments ioniques et seule une sorte d'ion peut être détectée. On choisit le type d'ion détecté en modifiant la position du point où a lieu l'ionisation (le miroir parabolique qui focalise les faisceaux est fixé sur une platine de translation à trois degrés de liberté). Pour cette expérience, le diamètre de la première ouverture est  $\phi_1 = 0.5 \text{ mm}$  et la deuxième ouverture est remplacée par une fente de  $1 \text{ mm}$  de largeur recouverte d'une grille métallique<sup>2</sup>. La tension accélératrice appliquée est de  $800 \text{ V}$ .

---

<sup>1</sup> la largeur mesurée de la distribution des vitesses est d'environ 10 % de la valeur moyenne.

<sup>2</sup> Utiliser une fente permet de détecter des ions quelle que soit la position du foyer du laser.

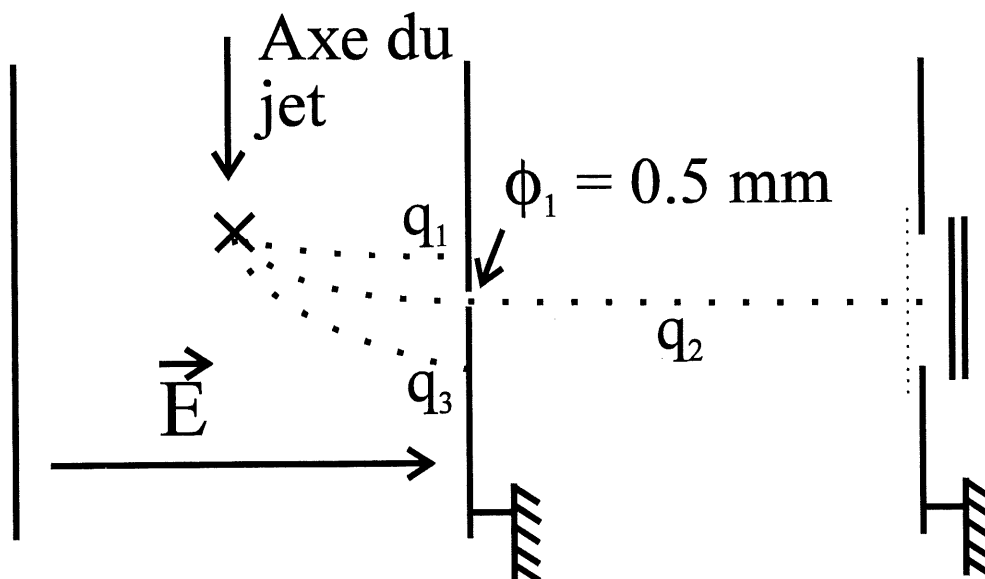


Figure 4.17 : Schéma de la chambre à temps de vol modifiée pour être utilisée avec un jet moléculaire. Les molécules ayant une vitesse d'environ  $1400 \text{ ms}^{-1}$  le long de l'axe du jet seul certains fragments peuvent passer au travers des ouvertures qui définissent l'axe de la chambre à temps de vol. Avec  $\phi_1 = 0.5 \mu\text{m}$  et une tension accélératrice de  $800 \text{ V}$  les fragments  $\text{I}^{2+}$  ou  $\text{I}_2^+$  ne sont pas détectés lorsque l'on détecte les fragments  $\text{I}^+$ . En modifiant la position du foyer du laser (direction de propagation perpendiculaire au plan de la figure), on choisit l'ion que l'on détecte. La deuxième ouverture, située avant le détecteur, est remplacée par une fente de  $1 \text{ mm}$  de large (longueur parallèle à l'axe du jet).

## ii/ Résultats expérimentaux.

La partie des spectres de temps de vol bruts correspondant à la détection de l'ion  $\text{I}^+$  est représentée dans la figure (4.18) pour deux cas. Un cas où le temps d'évolution du paquet d'ondes est quasi infini ( $20 \text{ ps}$ ) et un cas où le paquet d'onde n'est pas excité (pointillé). Ce spectre obtenu sans excitation des paquets d'ondes constitue un spectre de référence

qui permet de connaître le signal dû aux molécules non excitées. Soustraire ce spectre aux autres spectres permet de s'affranchir du signal dû aux molécules non excitées.

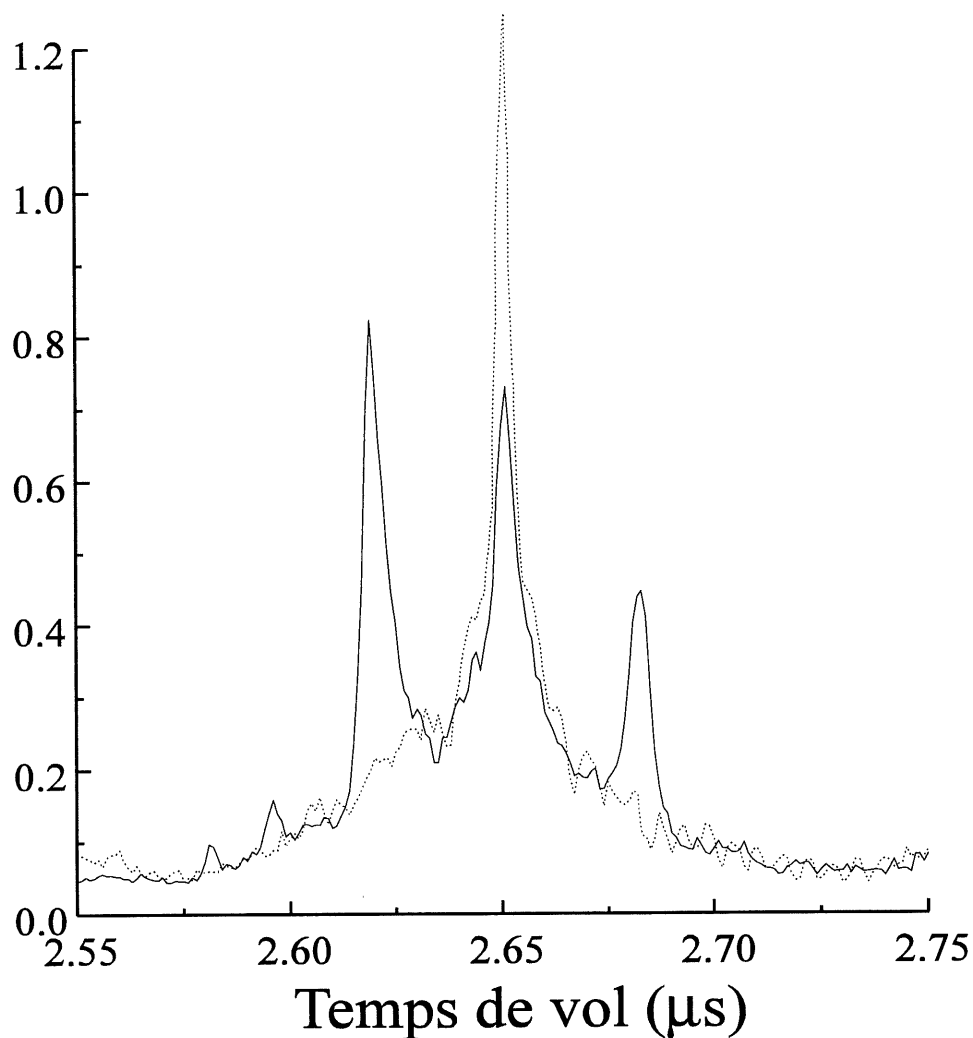


Figure 4.18 : Spectres de temps de vol obtenus pour les ions  $I^+$  après 20 ps d'évolution du paquet d'onde (traits pleins) ou sans excitation du paquet d'onde (pointillés). Le spectre obtenu sans excitation constitue un spectre de référence qui permet de s'affranchir du signal dû aux molécules non excitées.

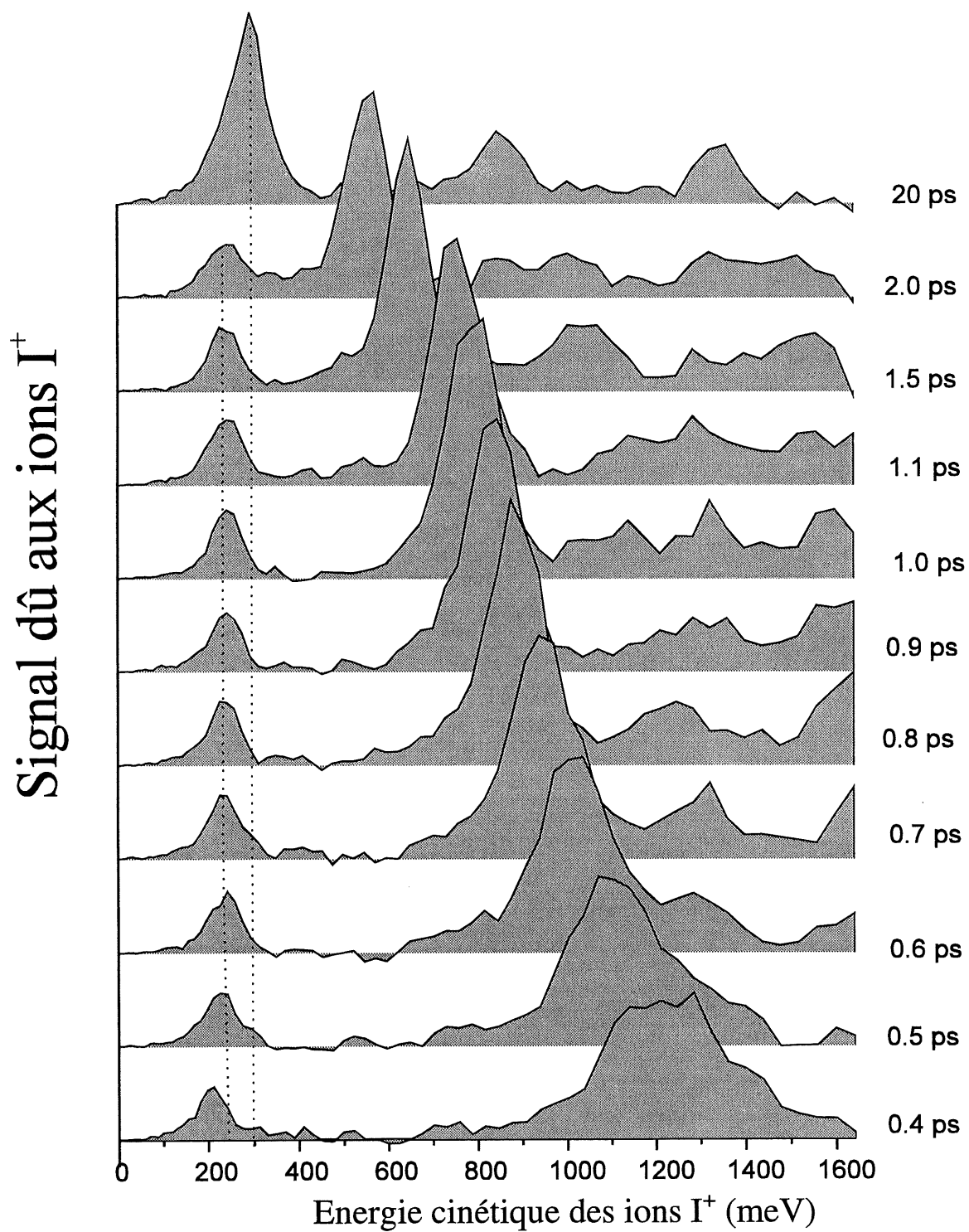


Figure 4.19 : Spectres d'énergies cinétiques obtenus pour l'ion  $I^+$  pour plusieurs temps d'évolution du paquet d'ondes. Ces spectres sont corrigés pour s'affranchir de la

*variation de l'efficacité de détection avec l'énergie des fragments. Un spectre de référence obtenu sans impulsion pompe est soustrait au signal enregistré pour s'affranchir du signal dû aux molécules non excitées. Chacun de ces spectres est une moyenne du signal obtenu avec 2 000 tirs laser.*

La figure (4.19) présente les spectres d'énergie cinétique de l'ion  $I^+$  pour plusieurs temps d'évolution<sup>1</sup> du paquet d'ondes dans l'état  $A^3\Pi_u$ . Les spectres présentés sont obtenus en soustrayant les spectres enregistrés avec un spectre de référence obtenu avec l'impulsion sonde seule. Cela permet entre autres de s'affranchir d'un pic central très bien défini qui correspond à la détection de l'ion métastable  $I_2^{2+}$ . Les spectres sont présentés en fonction de l'énergie cinétique des fragments<sup>2</sup>. Les spectres présentés sont corrigés pour prendre en compte la variation de l'efficacité de détection avec l'énergie des fragments (efficacité de détection inversement proportionnelle à cette énergie).

Deux pics principaux sont observés dans ces spectres.

La position du pic situé à l'énergie cinétique de  $\sim 240$  meV est indépendante du temps d'évolution du paquet d'ondes (pour des temps supérieurs à 400 fs). Ce pic est dû aux ions  $I^+$  provenant de la dissociation de  $I^+-I$ . Lorsque l'ionisation des molécules a lieu à des distances internucléaires suffisamment grandes, la courbe de potentiel de  $I^+-I$  est plane et l'énergie des fragments est égale à leur énergie cinétique de dissociation. La position du pic donne donc l'énergie de dissociation des fragments qui est de  $240 \text{ meV}^3$  (Fig 4.20). L'énergie de dissociation de l'état  $A^3\Pi_u$  est  $E_d = 12\,437 \text{ cm}^{-1}$  [72] et l'énergie moyenne des photons est  $16\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque l'excitation des molécules a lieu depuis l'état  $v = 0$ , l'énergie de dissociation de chacun des fragments est donc  $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$  (220 meV). La

<sup>1</sup> Les spectres sont présentés pour des temps d'évolution supérieurs à 400 fs car notre efficacité de détection est trop faible pour des temps inférieurs.

<sup>2</sup> Une énergie cinétique,  $E_c = \frac{1}{2} mV_0^2$ , correspond à une différence de temps de vol  $\Delta\tau = \frac{2mV_0}{qE}$ .

<sup>3</sup> Cette énergie correspond à une vitesse de dissociation de  $\sim 12 \text{ Å / ps}$ .

valeur mesurée est supérieure d'environ 20 meV à cette valeur indiquant que certaines molécules peuvent avoir été excitées depuis des niveaux vibrationnels supérieurs ou que les fragments peuvent avoir acquis une énergie supplémentaire en raison des charges d'espace. La largeur de la distribution d'énergie (100 meV) est aussi supérieure à la largeur de bande du laser pompe. Ceci est dû à des effets non linéaires pendant la phase d'excitation que j'aborde à la fin de ce chapitre. Pour le spectre inférieur (où le paquet d'ondes évolue 400 fs), le pic se situe à une énergie légèrement inférieure à 240 meV ce qui peut être dû au fait que la courbe de potentiel de  $I^+-I$  n'est pas encore plane pour cette courte distance internucléaire (l'ion  $I_2^+$  est stable).

Le pic qui se déplace avec le délai pompe-sonde est dû aux paquets d'ondes qui sont projetés sur le potentiel Coulombien  $I^+-I^+$ . Lorsque le délai d'évolution du paquet d'ondes est augmenté, ce pic se déplace vers des énergies plus faibles qui correspondent à l'explosion Coulombienne de molécules ayant une distance internucléaire de plus en plus grande.

Pour un délai de 20 ps, le pic provenant de  $I^+-I^+$  recouvre le pic provenant de  $I^+-I$ . Pour ce délai, la distance internucléaire est très large ( $12 \text{ Å} / \text{ps} \times 20 \text{ ps} \sim 240 \text{ Å}$ ) et l'énergie Coulombienne de répulsion (30 meV par fragment) est faible devant l'énergie de dissociation. Là encore, l'énergie mesurée,  $\sim 295 \text{ meV}$  au maximum du pic (Fig 4.20), est légèrement supérieure à l'énergie moyenne prévue (220 meV d'énergie cinétique de dissociation et 30 meV d'énergie de répulsion Coulombienne pour  $R \sim 240 \text{ Å}$ ).



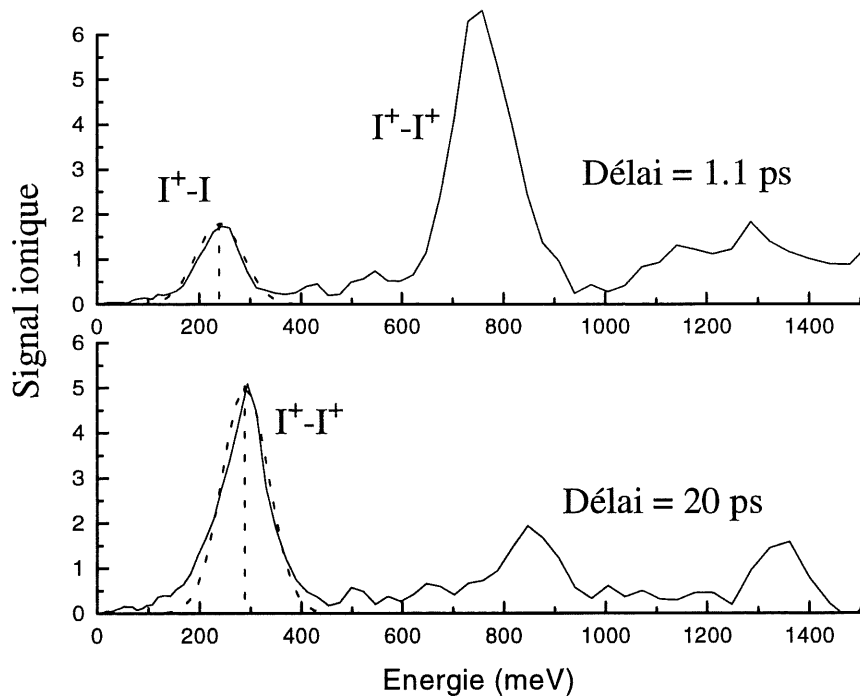


Figure 4.20 : Spectre de temps de vol obtenus pour les délais de 1.1 ps et 20 ps après correction pour prendre en compte la variation de l'efficacité de détection et soustraction avec un spectre de référence. Le signal dû aux ions  $I^+$  provenant de la dissociation de  $I^+-I$  est convenablement interpolé par une Gaussienne centrée à 240 meV et de largeur à mi-hauteur  $\sim 100$  meV (courbe pointillée, spectre supérieur). Pour le délai de 20 ps le pic dû aux ions  $I^+$  provenant de la dissociation de  $I^+-I^+$  peut être interpolé par une Gaussienne de même largeur centrée à 295 meV (courbe pointillée, spectre inférieur).

L'énergie cinétique d'un fragment a deux origines distinctes: l'énergie Coulombienne de répulsion des fragments et l'énergie cinétique initiale des fragments:

$$E_{\text{cin}} = E_{\text{Coul}} + E_{\text{dis}}$$

La distribution des énergies de dissociation peut être obtenue grâce à la mesure des énergies des fragments  $I^+$  provenant de  $I^+-I$ . La distribution d'énergie cinétique de ces fragments peut être interpolée par une Gaussienne centrée à 240 meV et de largeur

$\sim 100$  meV (Fig 4.20). En supposant que toutes les énergies de dissociation sont présentes avec le même poids pour chaque énergie cinétique détectée<sup>1</sup>, la distribution d'énergies cinétiques  $\mathcal{D}(E_{\text{cin}})$  est le produit de convolution de la distribution d'énergies Coulombiennes  $E_{\text{Coul}}$  et de la distribution d'énergies de dissociations  $E_{\text{dis}}$ :

$$\mathcal{D}(E_{\text{cin}}) = \int \mathcal{D}(E_{\text{dis}}) \mathcal{D}(E_{\text{coul}} = E_{\text{cin}} - E_{\text{dis}}) dE_{\text{dis}}$$

ou encore:

$$\mathcal{D}(E_{\text{cin}}) = \mathcal{D}(E_{\text{dis}}) \otimes \mathcal{D}(E_{\text{coul}})$$

Connaissant  $\mathcal{D}(E_{\text{dis}})$ , on peut donc extraire la distribution des énergies Coulombiennes par déconvolution.

Afin de s'affranchir de l'élargissement du signal vers les basses énergies due à notre système de détection (4. 7, p 126), nous avons tronqué la distribution des énergies de dissociation vers les basses énergies. La forme fonctionnelle considérée pour la déconvolution est la somme de deux demies-Gaussiennes:

- (1) une demi-Gaussienne centrée à 240 meV et de largeur 100 meV pour les énergies supérieures à 240 meV.
- (2) une demi-Gaussienne centrée à 240 meV et de largeur 30 meV (largeur de bande du laser) pour les énergies inférieures à 240 meV.

La figure (4.21) illustre le résultat de cette déconvolution.

---

<sup>1</sup> A priori, cette hypothèse n'est valable que pour la partie centrale du paquet d'ondes si la largeur du signal est due uniquement au paquet d'ondes. En effet, le paquet d'ondes subit une dérive de fréquence pendant son évolution. Les parties les plus énergétiques du paquet d'ondes se dissocient plus rapidement que les parties les moins énergétiques. Lorsque le paquet d'ondes est initialement excité par une impulsion lumineuse non limitée par transformée de Fourier, les composantes ayant une énergie de dissociation maximale sont associées aux distances internucléaires les plus grandes et les composantes ayant une énergie de dissociation minimale sont associées aux distances internucléaires les plus faibles. Si, par contre, la largeur du signal est due à la fonction d'appareil cette hypothèse est bien justifiée.

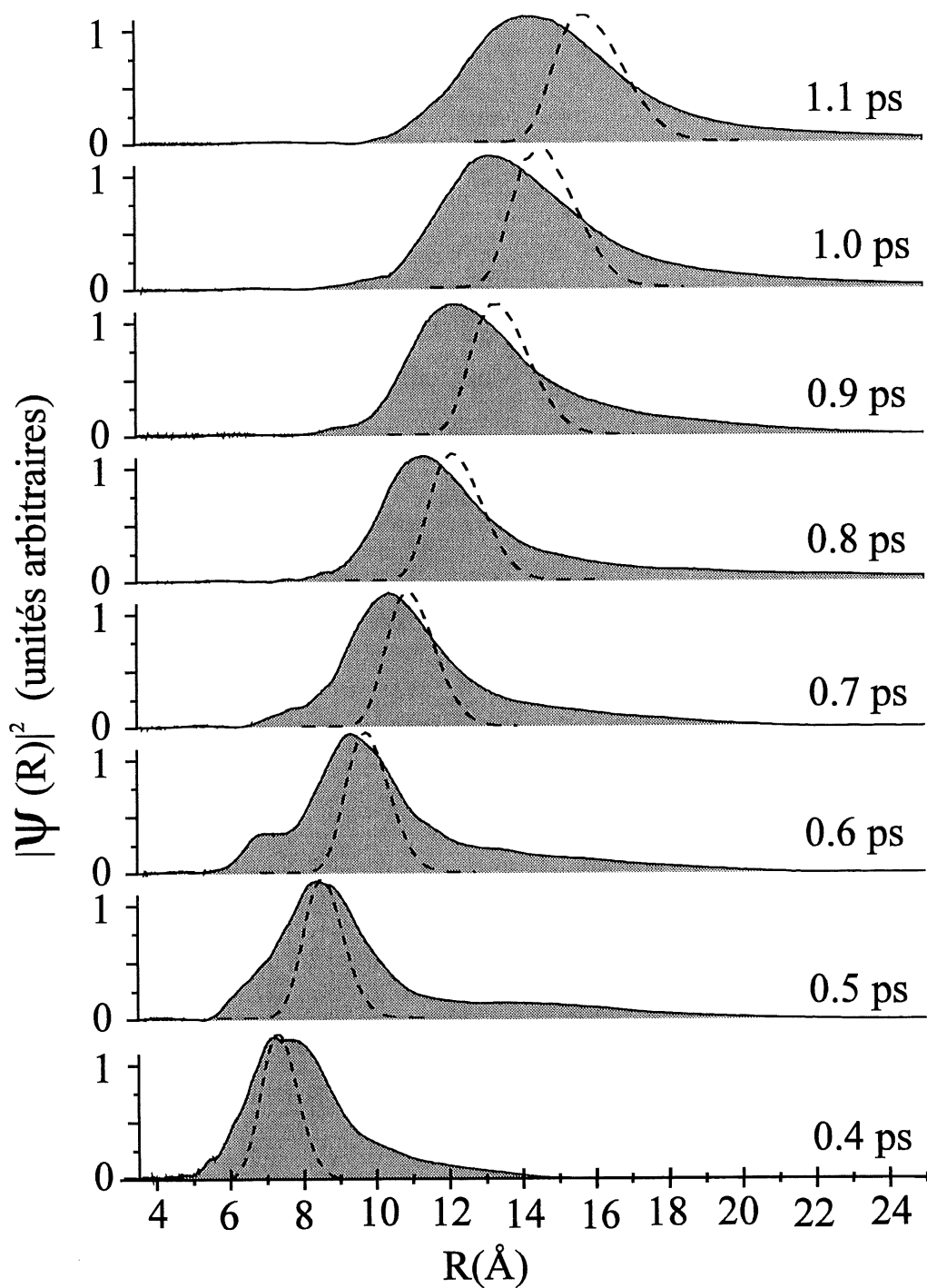


Figure 4.21 : Evolution du paquet d'ondes obtenue après déconvolution. La simulation classique de l'évolution temporelle du profil du paquet d'ondes (voir texte) est représentée en pointillé.

Simuler l'évolution du paquet d'ondes permet de comparer les résultats obtenus avec les résultats attendus. La méthode la plus simple pour cette simulation est de considérer les molécules se dissociant comme un ensemble de deux particules évoluant classiquement. La simulation classique de l'évolution du paquet d'ondes représentée dans la figure (4.21) est obtenue en résolvant l'équation de Newton:

$$\mu \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = -\nabla E_p$$

où  $\mu$  est la masse réduite de la molécule d'iode ( $\mu = m / 2$ ) et  $E_p$  est le potentiel de l'état  $A^3\Pi_u$ . Les résultats obtenus en propageant un paquet d'ondes excité par une impulsion lumineuse de 80 fs ayant une largeur de bande de 100 meV sont représentés dans la figure (4.21). Ces caractéristiques pour l'impulsion excitatrice sont choisies pour correspondre aux valeurs des énergies de dissociation obtenues avec les ions  $I^+$  provenant de la dissociation de  $I_2^+$  (Fig 4.20). La largeur spectrale effective de l'impulsion excitatrice est donc supérieure à la largeur de bande du laser (30 meV), ce qui s'explique par la présence de processus non-linéaires lors de l'excitation.

Les résultats expérimentaux de la figure (4.21) sont en désaccord avec la simulation de la mesure sur deux points:

- (1) Le paquet d'ondes mesuré semble se déplacer plus lentement que le paquet d'ondes simulé. Ce désaccord induit une différence entre la distance internucléaire mesurée et la distance internucléaire estimée théoriquement d'environ 1.5 Å autour du délai de  $\sim 1$  ps.
- (2) Les paquets d'ondes mesurés sont plus larges que les valeurs obtenues par simulation.

Deux observations expérimentales indiquent que la lenteur des paquets d'ondes mesurés ne doit être qu'apparente. En effet,

(1) La valeur de l'énergie cinétique des noyaux est directement mesurée grâce aux fragments provenant de  $I^+-I$ . Cette mesure fournit une valeur supérieure ou égale à la vitesse de dissociation calculée et non inférieure.

(2) Dans le chapitre suivant, on peut comparer la vitesse de dissociation de ces molécules autour des distances internucléaires de  $\sim 8 - 10 \text{ \AA}$  avec la valeur attendue et les résultats obtenus sont en accord avec la valeur théorique.

Cette lenteur apparente s'explique bien en tenant compte de l'effet de charge d'espace.

effet des charges d'espace:

Après irradiation des molécules, les électrons quittent le volume ionisé plus rapidement que les ions. Ce volume est donc chargé positivement. La répulsion électrostatique entre les ions augmente leur énergie. Les ions  $I^+$  provenant de l'explosion Coulombienne de  $I_2^{2+}$  sont alors détectés avec une énergie plus grande que leur énergie Coulombienne et semblent avoir été créés à une distance internucléaire inférieure à la véritable distance.

On peut inclure les effets de charge d'espace en ajoutant une énergie constante  $E_{CE}$  à l'énergie des fragments. L'énergie des fragments est alors:

$$E_{cin} = E_{Coul} + E_{dis} + E_{CE}$$

En reprenant la déconvolution avec  $E_{CE}$  comme paramètre, on obtient un bien meilleur accord entre la valeur mesurée et les valeurs calculées pour une énergie due aux charges d'espaces égale à 50 meV (Fig 4.22). La valeur de cette énergie coïncide bien avec la valeur de l'énergie finale des fragments  $I^+-I^+$  (Fig 4.20) qui est supérieure d'environ 50 meV à l'énergie de dissociation attendue.

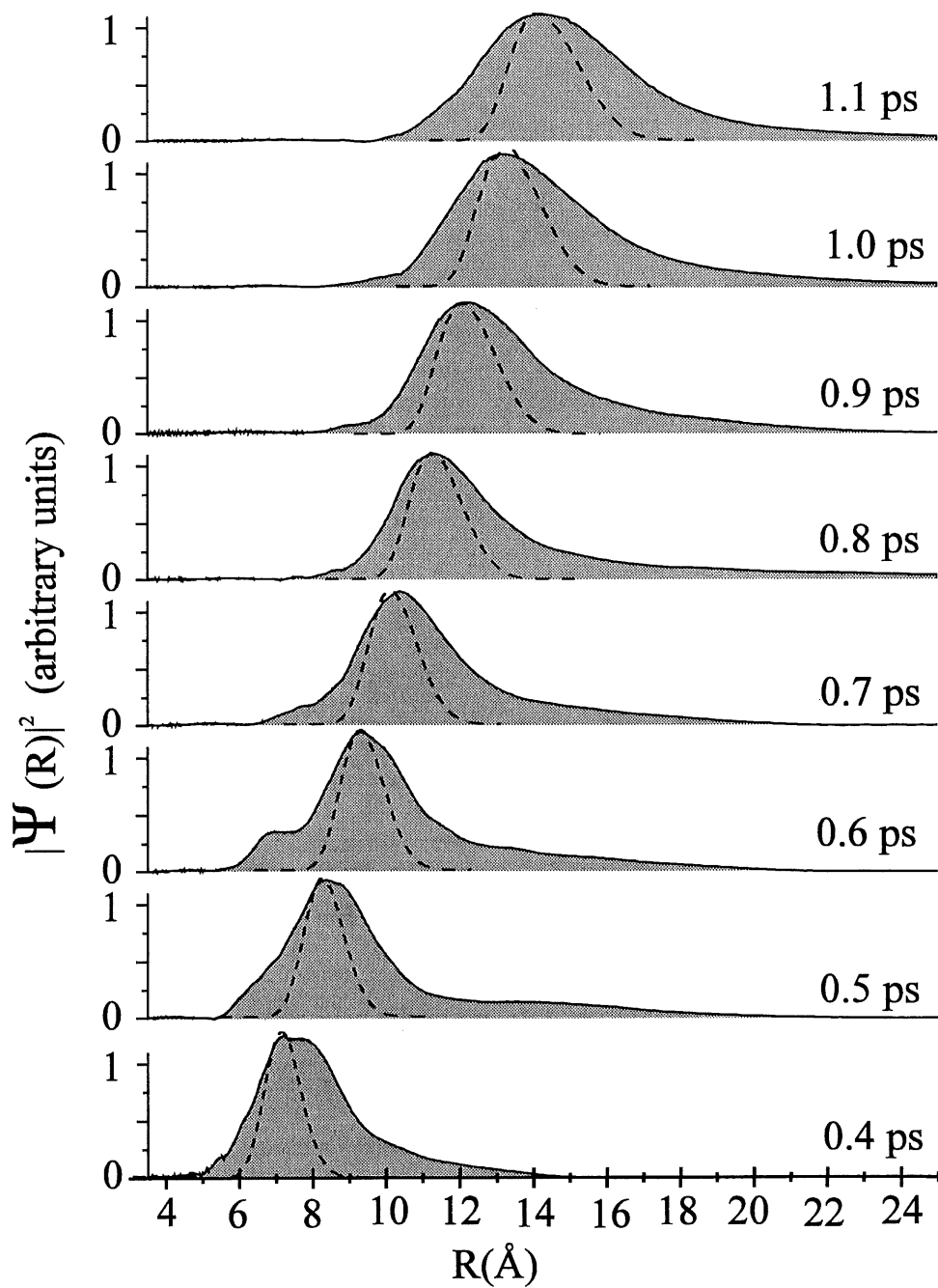


Figure 4.22 : Profil des paquets d'ondes mesurés après déconvolution et mouvement apparent des paquets d'ondes lorsque l'effet des charges d'espaces est pris en compte en ajoutant une énergie de 50 meV à l'énergie des fragments détectés.

L'effet des charges d'espace est directement proportionnel à la densité de molécules dans le volume où a lieu l'irradiation. Afin d'éviter les problèmes liés à ces charges, la densité des molécules devrait donc toujours être maintenue aussi basse que possible.

*Influence des processus multiphotoniques dans la phase d'excitation:*

Pour simuler l'évolution du paquet d'ondes nous considérons que le paquet d'ondes est uniquement excité par un processus à un photon depuis le niveau vibrationnel  $v = 0$  de l'état fondamental vers l'état  $A^3\Pi_u$ . Cette excitation ne peut être efficace que si le nombre de photons incidents est important. Cela entraîne inévitablement des intensités importantes lors de l'utilisation d'impulsions ultracourtes.

Dans cette expérience, l'intensité de l'impulsion excitatrice est d'environ  $1.5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$  et plusieurs sortes de processus non linéaires peuvent avoir lieu:

- (1) Excitation Raman de niveaux vibrationnels supérieurs dans l'état fondamental. La bande passante de l'impulsion excitatrice ( $\sim 30 \text{ meV}$ ) est supérieure à la différence entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental de  $I_2$ . Une partie de la population initialement dans l'état  $v = 0$  peut donc être transférée à des niveaux supérieurs par des transitions Raman stimulées. Pour expliquer la largeur de la distribution d'énergie de dissociation des fragments ( $\sim 100 \text{ meV}$ ) par des transitions Raman stimulées, il est nécessaire de redistribuer la population initiale entre les niveaux 0 et 4. Notre mesure n'est pas une preuve directe de cette redistribution de la population par effet Raman car les charges d'espaces peuvent aussi influencer la distribution des vitesses des fragments.
- (2) L'excitation de paquet d'ondes par absorption de deux photons est également probable dans notre expérience. Cette absorption à deux photons crée des paquets

d'ondes qui se dissocient avec des vitesses de dissociation différentes de celle du paquet d'ondes étudié. Ceci peut élargir le signal détecté. Deux pics caractéristiques de l'absorption à deux photons sont visibles dans le spectre correspondant au délai de 20 ps de la Figure (4.19). Ces pics, situés aux énergies de  $\sim 840$  meV et  $\sim 1320$  meV, correspondent bien aux énergies attendues après absorption de deux photons et dissociation dans des états menant aux fragments atomiques  $I(^2P_{3/2})$  et  $I(^2P_{1/2})$  ( $\sim 758$  meV par fragment) et  $I(^2P_{1/2})$  et  $I(^2P_{1/2})$  ( $\sim 1226$  meV par fragment).

Les effets non linéaires qui perturbent l'excitation peuvent être atténués en réduisant l'intensité des impulsions excitatrices. Réduire l'intensité de ces impulsions réduit en même temps la probabilité d'excitation à un photon et dégrade la qualité du signal en augmentant le rapport signal / bruit. Utiliser un système laser avec un taux de répétition supérieur au notre (10 Hz) devrait permettre de réduire le bruit et d'atténuer les effets parasites multiphotoniques.

Globalement, la technique d'imagerie résolue dans le temps par explosion Coulombienne reproduit l'évolution des paquets d'ondes étudiés de manière satisfaisante. Même lorsque l'on néglige les effets des charges d'espaces et les processus d'excitation non linéaires, les résultats obtenus correspondent aux simulations avec une erreur inférieure à 2 Å.

#### 5. b/ Contrôle des paquets d'ondes.

Afin de tester la possibilité de contrôler les paquets d'ondes et de mesurer directement le pouvoir de résolution de nos mesures, nous avons modifié l'étape d'excitation des molécules. Chaque molécule est maintenant excitée par deux impulsions centrées à



625 nm ou, en d'autres termes, par une seule impulsion présentant deux maxima d'intensité (Fig. 4.23). Toutes les molécules ont une certaine probabilité d'être excitées par les deux parties de l'impulsion excitatrice. D'après les principes de base de la mécanique quantique, chaque molécule se dissocie avec une fonction d'onde qui présente deux lobes. Contrôler le délai entre les deux impulsions excitatrices permet de contrôler la distance qui sépare les deux lobes de la fonction d'onde.

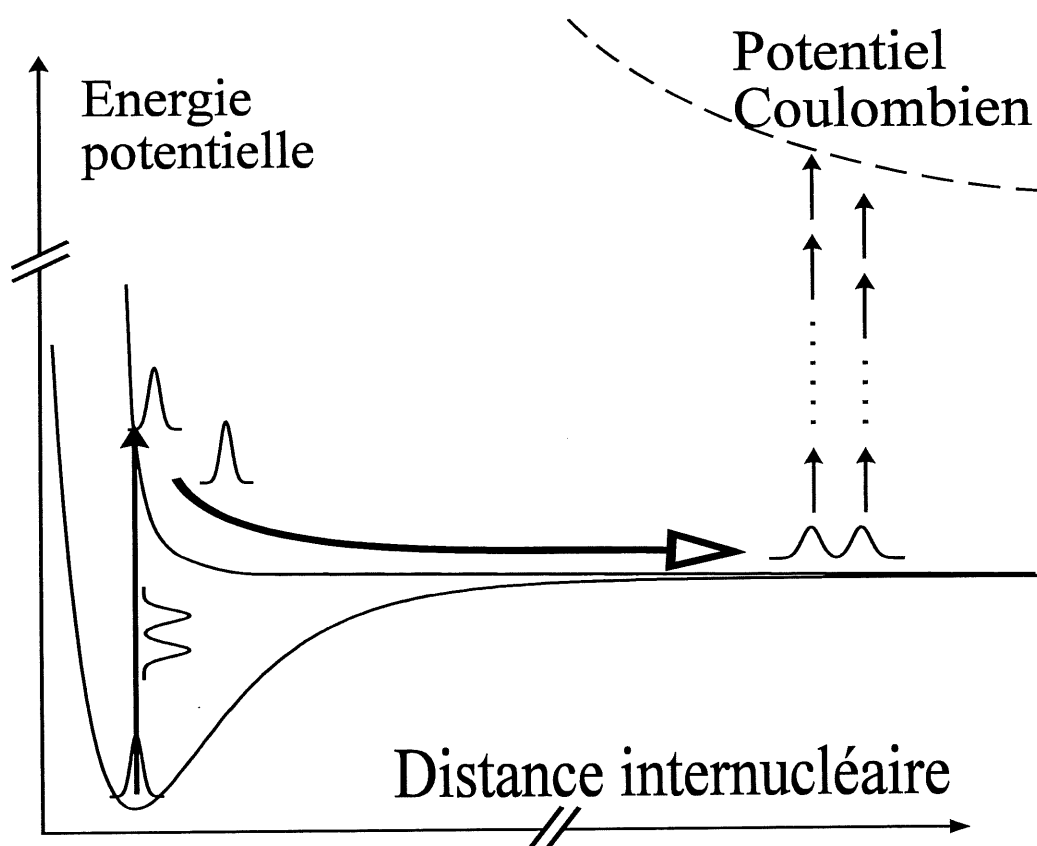


Figure 4.23 : Excitation de paquets d'ondes dissociatifs par deux impulsions laser (ou une impulsion présentant deux maxima). Le paquet d'ondes présente deux maxima séparés par une distance définie par le délai entre les deux impulsions excitatrices.

L'astuce expérimentale utilisée pour créer l'impulsion excitatrice double est simple. Nous avons inséré dans le bras du Michelson (Fig. 4.24) qui transmet l'impulsion

excitatrice une lame de quartz cristallin épaisse de 5 mm. Ce cristal birefringent a une épaisseur optique différente selon ses deux axes. Après double passage dans ce cristal, l'impulsion ultracourte incidente est séparée en deux impulsions [48], perpendiculairement polarisées, séparées par environ 310 fs. L'épaisseur du cristal est suffisamment faible pour que chacune des deux impulsions ne soit pas notablement allongée. Ces deux impulsions ont la même amplitude lorsque la polarisation de l'impulsion incidente est à  $45^\circ$  des axes du cristal. En changeant l'angle entre la polarisation incidente et ces axes, on peut choisir le rapport entre les amplitudes des deux impulsions émergentes. Un polariseur inséré à la sortie du Michelson permet d'obtenir deux impulsions ayant la même polarisation.

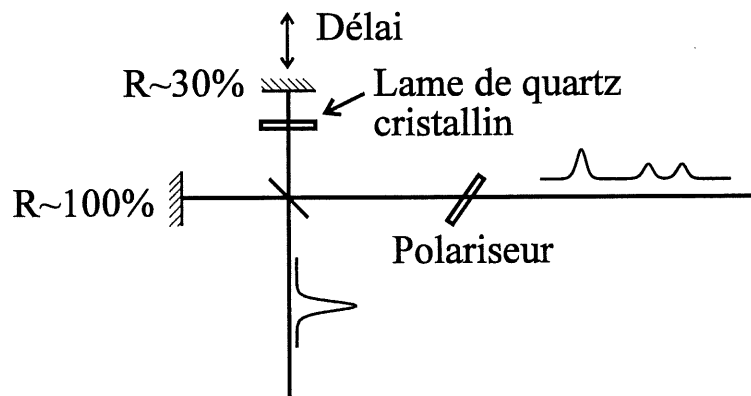


Figure 4.24 : Schéma du montage utilisé pour créer une impulsion excitatrice double. L'étape d'analyse des paquets d'onde est réalisée grâce à une impulsion intense retardée par rapport aux impulsions excitatrices.

L'étape d'analyse de la fonction d'onde est réalisée grâce à l'explosion Coulombienne des fragments ionisés par une impulsion intense retardée par rapport aux deux impulsions excitatrices. Dans cette expérience, le délai entre les deux impulsions excitatrices est fixé à 310 fs et l'impulsion sonde est retardée d'environ 810 fs par rapport à la première impulsion (500 fs par rapport à la seconde). Les résultats obtenus à partir des spectres de temps de vol des ions  $I^+$  sont présentés dans la figure (4.25) pour plusieurs angles entre

les axes du cristal et la polarisation incidente. Les intensités des deux impulsions excitatrices sont indiquées sur la figure (4.25). L'intensité maximale de l'impulsion sonde est d'environ  $5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ .

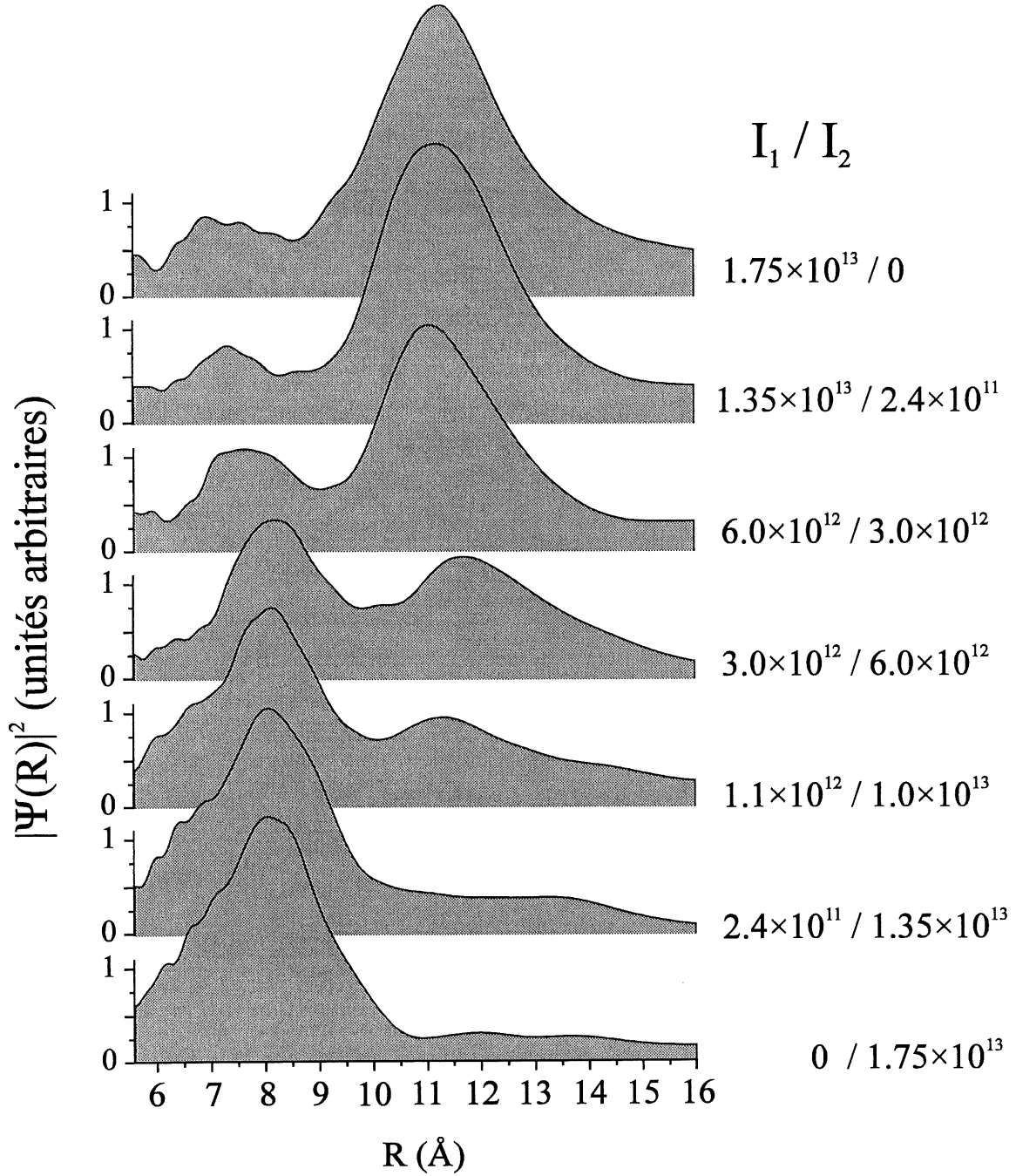


Figure 4.25 : Profils des paquets d'ondes mesurés pour plusieurs intensités ( $I_1$ ,  $I_2$ ) des

*impulsions excitatrices (indiquées en  $W/cm^2$ ). Les courbes sont obtenues à partir de spectres de temps de vol d'ions  $I^+$  moyennés sur 2 000 tirs laser.*

La figure (4.25) illustre la possibilité de contrôler le profil des paquets d'ondes vibrationnelles en contrôlant le profil de l'impulsion excitatrice. Lorsque seule la première impulsion excite un paquet d'ondes (spectre supérieur où l'intensité de la seconde impulsion est nulle) le paquet d'ondes est localisé autour de  $R \sim 11.5 \text{ \AA}$ . Lorsque seule la seconde impulsion excitatrice est utilisée (spectre inférieur de la figure (4.25)), le paquet d'ondes est localisé autour de  $R \sim 8 \text{ \AA}$ . Pour des intensités excitatrices intermédiaires, la fonction d'onde varie et elle est simultanément localisée autour des deux distances internucléaires de  $\sim 8 \text{ \AA}$  et  $\sim 11.5 \text{ \AA}$ .

L'échelle des distances internucléaires utilisée dans la figure (4.25) est obtenue à partir des énergies des fragments assimilées à la somme de l'énergie de dissociation (220 meV par fragment) et de l'énergie Coulombienne. La vitesse de dissociation des molécules peut être mesurée car l'écart entre les deux lobes ( $\sim 3.5 \text{ \AA}$ ) correspond à un délai de  $\sim 310 \text{ fs}$ . La vitesse de dissociation est donc:

$$V_{\text{dis}} = \frac{3.5}{0.31} = 11.3 \text{ \AA / ps}$$

Cette valeur est en accord avec la valeur de la vitesse de  $11.6 \text{ \AA / ps}$  obtenue par les simulations classiques avec une impulsion excitatrice centrée à 625 nm. Les valeurs de  $8 \text{ \AA}$  et  $11.5 \text{ \AA}$  coïncident bien<sup>1</sup> avec les valeurs classiques ( $8.5$  et  $12.1 \text{ \AA}$ ) obtenues pour des temps d'évolution de  $\sim 500 \text{ fs}$  et  $\sim 810 \text{ fs}$  à partir de l'évolution estimée du paquet d'ondes dans l'état A:

$$R(\text{\AA}) = 2.7 + 11.6 t (\text{ps})$$

---

<sup>1</sup> L'écart est inférieur à notre pouvoir de résolution estimé (dans la suite) à  $2 \text{ \AA}$ .

Dans le spectre central, les deux lobes du paquet d'ondes ont des amplitudes comparables (l'amplitude du pic localisé autour de  $8 \text{ \AA}$  est 0.55 et celle du pic localisé autour de  $11.5 \text{ \AA}$  est 0.45). Puisque les paquets d'ondes sont excités par une transition à un photon, la probabilité d'excitation devrait dépendre linéairement de l'intensité des deux impulsions pompes. Toutefois, dans ce cas, l'intensité de la seconde impulsion pompe est deux fois supérieure à l'intensité de la première impulsion ( $3 \times 10^{12} \text{ W / cm}^2$  pour la première et  $6 \times 10^{12} \text{ W / cm}^2$  pour la seconde). Ceci doit être dû à la saturation de l'absorption à un photon induite par la première impulsion. Cette saturation est aussi visible en comparant l'amplitude du pic centré autour de  $11.5 \text{ \AA}$  du spectre central avec celui du spectre supérieur. Le nombre de photons disponibles pour l'excitation augmente d'un facteur  $\sim 5$  (de  $3 \times 10^{12} \text{ W / cm}^2$  à  $1.7 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ ) alors que l'amplitude du pic n'augmente que d'un facteur  $\sim 2$ .

Ces spectres montrent qu'il est possible de contrôler le profil des paquets d'onde et qu'il est possible d'obtenir des paquets d'ondes localisées simultanément en deux distances internucléaires différentes. Chacun des atomes étant une source potentielle d'électrons, ce contrôle permet d'obtenir des sources d'électrons localisables à volonté avec une résolution de quelques angströms. La longueur d'onde d'un électron de 1 eV étant  $\sim 12 \text{ \AA}$ , ces structures (équivalentes à des trous d'Young) devraient permettre d'observer des interférences dans les spectres de photo-électrons.

La figure (4.25) permet d'obtenir une estimation directe du pouvoir de résolution de la mesure puisque la distance internucléaire séparant les deux lobes est connue ( $\sim 3.5 \text{ \AA}$ ) et constitue une référence. Le spectre central est particulièrement intéressant car il est obtenu avec les intensités excitatrices les plus basses, ce qui permet de minimiser l'importance des effets non-linéaires. La réduction des effets non-linéaires se traduit de deux manières:

- (1) la distribution d'énergies finales des fragments  $\Gamma^+$  provenant de  $\Gamma^+-I$  a une largeur de  $\sim 60$  meV (au lieu des  $\sim 90$  meV obtenus avec les intensités maximales);
- (2) la largeur des lobes (Fig. 4.26) est plus faible que celle des lobes obtenus avec une intensité maximale.

Le fait que les deux lobes soient séparés prouve que la résolution de notre mesure est meilleure que  $3.5 \text{ \AA}$  autour de distances internucléaires de  $\sim 10 \text{ \AA}$ .

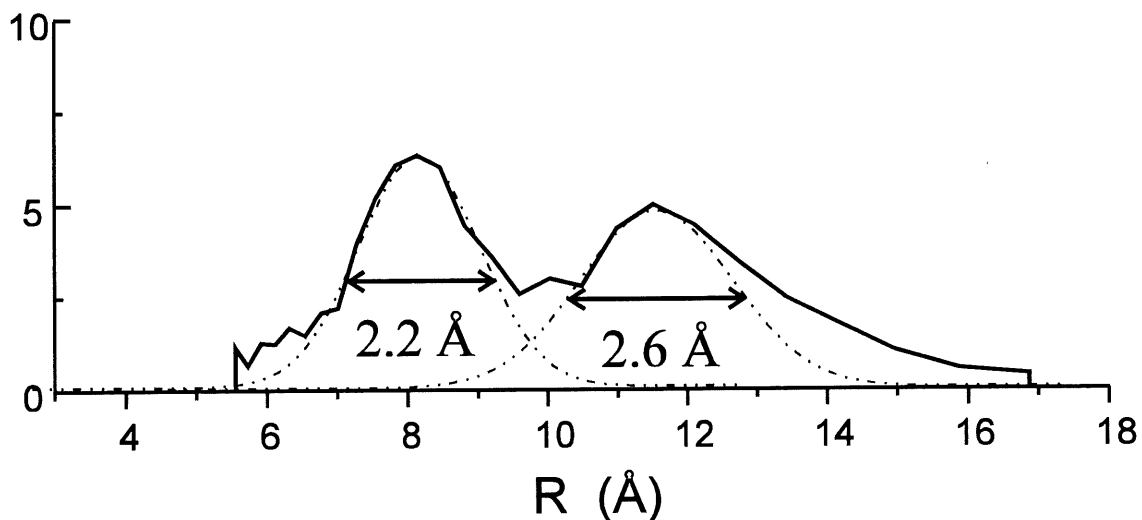


Figure 4.26 : Double paquet d'ondes interpolé par deux Gaussiennes de largeurs  $2.2 \text{ \AA}$  (centré à  $\sim 8 \text{ \AA}$ ) et  $2.6 \text{ \AA}$  (lobe centré autour de  $11.5 \text{ \AA}$ ).

La largeur du lobe centré à  $8 \text{ \AA}$  est d'environ  $2.2 \text{ \AA}$  (Fig. 4.26). Celle du lobe centré à  $11.5 \text{ \AA}$  est d'environ  $2.6 \text{ \AA}$ . Il est possible d'estimer la résolution de la mesure en considérant la largeur des paquets d'ondes mesurés. Cette largeur, estimée dans le chapitre 4. 5. a (largeur des simulations représentées sur les spectres de la figure 4.22), est environ  $1.3 \text{ \AA}$  autour de la distance internucléaire  $8 \text{ \AA}$  et d'approximativement  $1.8 \text{ \AA}$  autour de  $11.5 \text{ \AA}$ . Avec ces valeurs on peut estimer la résolution de la mesure,  $\delta R$ , autour de  $10 \text{ \AA}$  grâce aux formules:

$$2.2 = \sqrt{1.3^2 + \delta R^2}$$

et

$$2.6 = \sqrt{1.8^2 + \delta R^2}$$

Ces deux expressions donnent  $\delta R \sim 1.77 \text{ \AA}$  à  $8.5 \text{ \AA}$  et  $\delta R \sim 1.88$  à  $11.5 \text{ \AA}$ . On peut donc considérer que la résolution de notre mesure est d'approximativement  $2 \text{ \AA}$  autour de  $10 \text{ \AA}$ .

Cette valeur de la résolution est de l'ordre de la somme des trois principales sources d'incertitudes sur la mesure considérées au chapitre IV. 3.:

- (1) L'évolution du paquet d'ondes pendant la durée finie de l'impulsion ionisante (4. 14, p136). Avec une vitesse moyenne de dissociation de  $11.6 \text{ \AA / ps}$  et une impulsion de  $80 \text{ fs}$ , cette limite entraîne une incertitude de,  $\delta R \sim 1 \text{ \AA}$ .
- (2) L'incertitude sur la valeur de la vitesse de dissociation des fragments (4. 13, p136). En considérant une incertitude sur l'énergie de dissociation,  $\delta E \sim 60 \text{ meV}$ , égale à la largeur du pic dû aux ions  $I^+$  provenant de  $I^+-I$ , l'erreur est  $\delta R \sim 0.8 \text{ \AA}$ .
- (3) L'incertitude sur la mesure de l'énergie des ions due à la résolution finie de notre spectromètre à temps de vol (4. 9, p.128),  $\delta R \sim 4 \times 10^{-3} R^2 \sim 0.4 - 0.5 \text{ \AA}$ .

La résolution de la mesure pourrait donc être améliorée en utilisant des impulsions ionisantes plus courtes, un spectromètre à temps de vol à haute résolution et en choisissant de détecter des fragments ioniques plus chargés. Avec un spectromètre ayant une résolution parfaite et des impulsions de  $10 \text{ fs}$  (ou plus courtes), il serait possible d'obtenir une résolution d'une fraction d'angström pour des paquets d'ondes se dissociant à des vitesses similaires à celles utilisées ici. Toutefois en pratique notre système ne permet pas d'améliorer la résolution et de travailler avec des fragments de charge plus élevés sans réduire simultanément le signal (en réduisant le volume où les ions sont créés) et l'efficacité de détection du système (en réduisant l'angle solide de détection). Un système laser à taux de répétition élevé ( $1 \text{ Khz}$ ) devrait faciliter l'utilisation de cette technique de mesure.

## 6/ Conclusion:

Dans ce chapitre, j'ai présenté des résultats prouvant la faisabilité expérimentale d'une nouvelle technique d'imagerie résolue dans le temps basée sur l'explosion Coulombienne induite par une impulsion laser intense ultracourte. Cette étude a été réalisée sur le cas de référence simple de paquets d'ondes dissociatifs de la molécule d'iode.

Dans la gamme des distances internucléaires étudiées (8 - 15 Å) nous avons obtenu des mesures avec une résolution de  $\sim 2$  Å. Cette résolution est principalement limitée par la durée des impulsions utilisées, la résolution de notre spectromètre et la faible énergie Coulombienne des fragments étudiés. Utiliser des impulsions plus courtes et plus intenses devrait permettre d'augmenter la résolution sans pour autant réduire le signal détecté. La résolution de la mesure devrait aussi être améliorée en utilisant un spectromètre à haute résolution. Ces appareils sont maintenant disponibles et ouvrent de nouvelles possibilités pour cette technique de mesure.

L'une des futures possibilités consiste à étendre cette technique à l'étude des molécules polyatomiques afin de mesurer leurs structures et leurs évolutions. Même si cette tâche sera plus ardue que l'étude de molécules diatomiques simples, des techniques de traitement des résultats ont déjà été développées pour l'étude d'explosion Coulombienne sans résolution temporelle [104] et peuvent être adaptées aux mesures résolues dans le temps, par explosion Coulombienne en champ intense ultracourt. Ces techniques devraient faciliter l'interprétation des résultats.



Même pour des molécules simples, pouvoir contrôler les paquets d'ondes dissociatifs et les visualiser ouvre des possibilités pour des expériences d'électronique quantique fondamentale. Par exemple, il est possible de créer des paquets d'ondes complexes où les noyaux sont délocalisés simultanément en plusieurs positions. Chacun des noyaux est une source potentielle d'électron et les phases des fonctions d'ondes électroniques de chacun des noyaux sont cohérentes. Il est donc possible de localiser deux (ou plus) sources cohérentes d'électrons avec une résolution inférieure à la longueur d'onde d'un électron de quelques eV d'énergie. Le profil des paquets d'ondes peut être contrôlé en utilisant des techniques optiques plus sophistiquées que celle utilisée pour notre démonstration expérimentale [105]. Ainsi une suite de plusieurs impulsions excitatrices peut créer une structure ayant de multiples pics que l'on peut positionner à volonté. Une telle structure devrait donner lieu à des interférences dans les spectres de photoélectrons lors de l'ionisation à un photon de ces structures.

Dans notre démonstration expérimentale de l'imagerie de paquets d'ondes, l'étape d'excitation à un photon des paquets d'ondes avec une impulsion ultracourte pose des problèmes en raison des processus non-linéaires concurrents que l'on essaye de minimiser. Le principe de la mesure consiste, à l'opposé, à favoriser à l'extrême les processus non-linéaires pour qu'ils dominent tous les autres processus. Dans le chapitre suivant, nous utilisons l'ionisation en champ intense non seulement pour la mesure mais aussi pour l'excitation des paquets d'ondes dissociatifs afin d'étudier le processus d'ionisation de molécules en champ intense.

## CHAPITRE 5

# IONISATION D'IONS MOLÉCULAIRES EN CHAMP INTENSE ULTRACOURT

*In this chapter, I consider the ionization of molecular ions in intense laser field. First, I describe the phenomena of enhanced ionization that is predicted to occur around a critical internuclear distance by several theories. Second, I present our experimental results showing the existence of such a critical region for the molecular ion  $P^{2+}-I$ . Its ionization rate is enhanced when the molecular axis is aligned with the laser field. When the laser is polarized perpendicularly to the axis of the  $P^{2+}-I$  molecular ion the enhancement of the ionization rate disappears as predicted by theory.*

### 1/ Introduction

Dans le chapitre précédent, l'ionisation de molécules en champ laser intense ultracourt est utilisée pour l'étape sonde de l'imagerie de paquets d'ondes. L'une des hypothèses de cette technique d'imagerie repose sur le fait que l'ionisation de molécules en champ laser

intense est un phénomène bien maîtrisé et, en particulier, un phénomène indépendant de la distance internucléaire des molécules ionisées. Nos expériences ont été réalisées dans des conditions où ces hypothèses sont justifiées<sup>1</sup>. Toutefois, de nombreuses prédictions théoriques [106] et observations expérimentales [107, 108, 109, 110] semblent indiquer que l'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense ultracourt est un phénomène complexe qui dépend de nombreux paramètres comme, par exemple, la valeur de la distance internucléaire, la durée de l'impulsion intense, la polarisation de cette impulsion ainsi que la direction de la molécule par rapport à cette polarisation.

L'ionisation de molécules en champ intense a reçu un intérêt accru suite à des observations expérimentales réalisées par D. Normand et ses collaborateurs [108]. Leurs observations montrent que l'énergie cinétique des fragments ioniques créés par ionisation de molécules diatomiques en champ intense est inférieure à la valeur prévue lorsque l'ionisation a lieu par une transition verticale depuis l'état fondamental vers les potentiels Coulombiens à la distance internucléaire d'équilibre de la molécule. L'ionisation semble donc avoir principalement lieu non pas à la distance internucléaire d'équilibre de la molécule mais à une distance internucléaire supérieure dite distance internucléaire critique. Les auteurs ont aussi remarqué que pour une molécule donnée la distance critique est approximativement la même pour tous les fragments ioniques produits et dépend très peu des caractéristiques de l'impulsion ionisante (durée, longueur d'onde, intensité).

Ce phénomène d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique semble être très général et deux théories<sup>2</sup> ont été proposées pour expliquer ces résultats:

---

<sup>1</sup> Dans le chapitre précédent, la polarisation du laser utilisé pour l'ionisation est perpendiculaire à l'axe internucléaire et les distances internucléaires sont très larges. Comme cela est montré dans ce chapitre, l'ionisation est alors très similaire à l'ionisation d'atomes isolés et est effectivement bien maîtrisée.

<sup>2</sup> Au moment de l'impression une troisième théorie, similaire à la première, a été publiée [111]. Ce modèle unidimensionnel explique les faibles énergies cinétiques observées par un effet d'écrantage des électrons qui ne sont pas immédiatement libres après "l'ionisation". Le champ laser force les électrons à osciller et à

(1) Un phénomène de stabilisation en champ laser intense qui maintiendrait les noyaux autour de la distance internucléaire critique pendant que l'ionisation a lieu [108]. Ce phénomène de stabilisation (contre la dissociation) prendrait fin lorsque la répulsion Coulombienne entre les fragments ioniques obtenus devient supérieure à l'énergie de stabilisation. Les fragments sembleraient donc tous être créés autour de la distance internucléaire où la stabilisation a lieu.

(2) Le taux d'ionisation pourrait évoluer avec la distance internucléaire et passer par un maximum autour d'une distance internucléaire critique. Après les premiers stades de l'ionisation, la molécule se dissocierait et franchirait une zone entourant la distance internucléaire critique où la probabilité d'ionisation est maximale. C'est dans cette zone que l'ionisation qui permet d'atteindre les niveaux ioniques maximaux aurait lieu et les fragments seraient donc détectés avec une énergie Coulombienne caractéristique de la distance internucléaire critique.

Il est important de noter que la deuxième théorie n'exclue pas la première : le taux d'ionisation pourrait être augmenté autour d'une distance internucléaire critique où la molécule est stabilisée. Toutefois l'observation d'une augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique permet d'interpréter la plupart des résultats expérimentaux précités sans recourir à une hypothèse de stabilisation. Dans ce chapitre, nous mettons en évidence l'augmentation du taux d'ionisation en champ intense autour d'une distance internucléaire critique pour les ions  $I_2^{2+}$  qui se dissocient en  $I^{2+}$  et  $I$ .

L'augmentation du taux d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique avait déjà été observée dans des calculs effectués sur l'ionisation de  $H_2^+$  par A. D. Bandrauk et ses collaborateurs [113, 114]. Résoudre l'équation de Schrödinger à trois dimensions dépendante du temps leur a permis de prédire une augmentation d'un ordre de grandeur entre le taux d'ionisation de  $H_2^+$  autour de la distance critique et le taux d'ionisation de

---

revenir périodiquement entre les noyaux. La présence d'électrons supplémentaires entre les noyaux écrante la répulsion Coulombienne et les fragments détectés apparaissent peu énergétiques.

l'atome d'hydrogène lorsque  $H_2^+$  est aligné avec le champ. Cette augmentation est expliquée par l'existence d'états de charge résonants (Charge Resonant States) qui sont couplés par le champ laser intense. Ce couplage permet une localisation de la fonction d'onde électronique qui influence grandement la probabilité d'ionisation [30] dans le champ intense. Cette augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique due à l'existence d'états de charge résonants couplés par le champ intense est généralisable au cas d'ions moléculaires plus complexes.

En se basant sur l'existence de ces états de charge résonant en champ intense, Chelkowski *et al.* ont développé un modèle en deux étapes [115] qui permet de rendre compte des résultats expérimentaux concernant l'explosion Coulombienne. Dans la première étape de ce modèle, les molécules sont ionisées (jusqu'à des états de charge assez bas) à leur distance internucléaire d'équilibre et commencent à se dissocier. La deuxième étape a lieu lorsque les ions moléculaires atteignent la distance internucléaire critique où ces ions sont ionisés vers des états de charge supérieurs. Les énergies Coulombiennes estimées coïncident bien avec les valeurs mesurées expérimentalement. Leur modèle permet aussi de montrer que les durées des impulsions ultracourtes utilisées dans les expériences d'explosion Coulombienne sont généralement supérieures au temps nécessaire aux ions moléculaires pour atteindre la distance internucléaire critique. Ceci explique pourquoi les résultats obtenus sont indépendants de la durée de l'impulsion intense [108].

Simultanément, la valeur des énergies des fragments observées expérimentalement ont été expliquées par J. H. Posthumus *et al.* [116]. Dans cet article, les auteurs montrent que pour un ion moléculaire donné il existe une distance internucléaire critique  $R_c$  où la réponse électronique à une excitation par un champ laser intense change de manière qualitative<sup>1</sup>. Pour  $R < R_c$  l'électron peut suivre adiabatiquement l'attraction du champ.

---

<sup>1</sup> La première mention de cet effet apparaît dans la référence [112] du même groupe.

Lorsque la distance internucléaire devient supérieure ou égale à  $R_c$ , l'électron ne peut plus suivre le champ et est localisé sur l'un des noyaux. Les auteurs ont alors noté que cette distance est relativement insensible à l'état de charge des ions moléculaires considérés et que l'énergie de répulsion Coulombienne des ions créés à cette distance internucléaire correspondait aux énergies mesurées expérimentalement.

Un modèle reposant sur la résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension a été parallèlement développé par T. Seidemann et ses collaborateurs [117, 118]. Cette étude leur a permis de montrer que le taux d'ionisation d'ions moléculaires en champ intense passe par un maximum très prononcé autour d'une distance critique lorsque les ions sont alignés avec la polarisation du champ. De plus, ils ont montré que la valeur de la distance critique est généralement indépendante de l'ion moléculaire considéré. Cet effet d'augmentation du taux d'ionisation est expliqué par un effet de localisation des électrons. L'augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique est très atténuée lorsque la polarisation du champ intense est perpendiculaire à l'axe internucléaire [120].

Ce chapitre décrit une expérience où nous avons mis en évidence l'augmentation du taux d'ionisation de l'ion moléculaire  $I_2^{2+}$  se dissociant en  $I^{2+}$  et  $I$  (noté  $I^{2+}-I$  ou (2-0)) autour d'une distance internucléaire critique d'environ 5 à 6 Å [121]<sup>1</sup>. Nous avons aussi montré que cette augmentation n'a lieu que lorsqu'une composante du champ laser intense est parallèle à l'axe internucléaire des ions moléculaires. Dans un premier temps, je décris l'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense et l'influence de la distance internucléaire et de l'orientation de l'ion moléculaire par rapport à la polarisation du champ. Par la suite, je décris notre expérience puis commente les résultats obtenus. Quelques conséquences importantes de cette étude sont soulignées dans la conclusion.

---

<sup>1</sup> Une autre expérience visant à mettre en évidence l'augmentation du taux d'ionisation autour de  $R_c$  vient d'être réalisée [122]. Là aussi, les auteurs ont abouti à la conclusion que le taux d'ionisation est augmenté autour de  $R_c$ .

## 2/ Description théorique de l'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense.

### 2. a/ Ionisation d'ions moléculaires par effet tunnel.

L'ionisation d'atomes en champ laser intense est maintenant bien comprise et des modèles simples ont été développés [20, 123]. En particulier, pour rendre compte des phénomènes d'ionisation dans le domaine dit d'ionisation par effet tunnel (Ch. II. 2), il est possible de modéliser l'atome comme un noyau qui crée un puits de potentiel dans lequel évolue l'électron. La probabilité d'ionisation de cet atome est alors égale à la probabilité qu'a l'électron de s'échapper de l'attraction du noyau en traversant la barrière de potentiel (due au champ et à l'attraction du noyau) par effet tunnel.

Lorsque ce modèle est étendu au cas des ions moléculaires [116, 117], la valeur de la distance internucléaire change la structure du potentiel dans lequel l'électron peut évoluer (Fig. 5. 1).

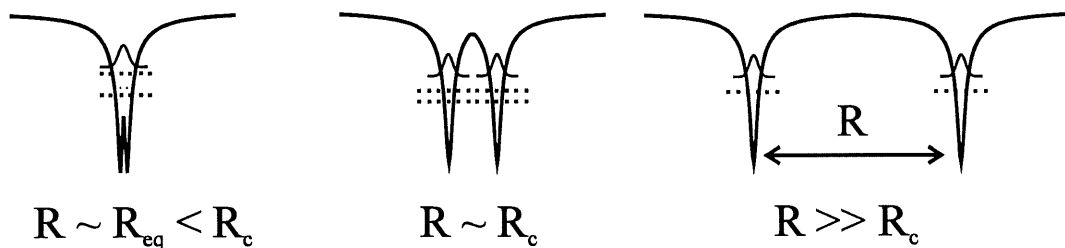


Figure 5. 1 : Structures de potentiel d'un ion moléculaire pour différentes distances internucléaires  $R$  (l'axe des ordonnées représente l'énergie potentielle et l'axe des abscisses représente une coordonnée spatiale qui varie suivant l'axe de la molécule).

Pour des distances internucléaires très courtes, la structure de potentiel formée par les deux noyaux est très similaire à un simple puits de potentiel (Fig. 52a1). Pour une très longue distance internucléaire, la structure de potentiel consiste en deux puits de potentiels séparés; aucun des puits n'est affecté par la présence du puits voisin. Dans ces deux cas, la structure des puits de potentiels est très similaire à la structure de potentiel d'un atome. La structure de potentiel d'un ion moléculaire devient très différente de celle d'un atome autour d'une distance intermédiaire (notée ici  $R_c$ ) puisque la structure de potentiel est double et chacun des puits est influencé par la présence du puits voisin. Des effets propres aux ions moléculaires peuvent donc avoir lieu autour de cette distance internucléaire critique.

Lorsque ces structures de potentiel sont plongées dans un champ laser intense parallèle à l'axe internucléaire, les deux noyaux sont à des potentiels différents. Les puits de potentiels sont déformés par le champ et la structure de potentiel totale dépend de la valeur de la distance internucléaire. La figure (5. 2) représente les potentiels obtenus pour plusieurs valeurs de la distance internucléaire.



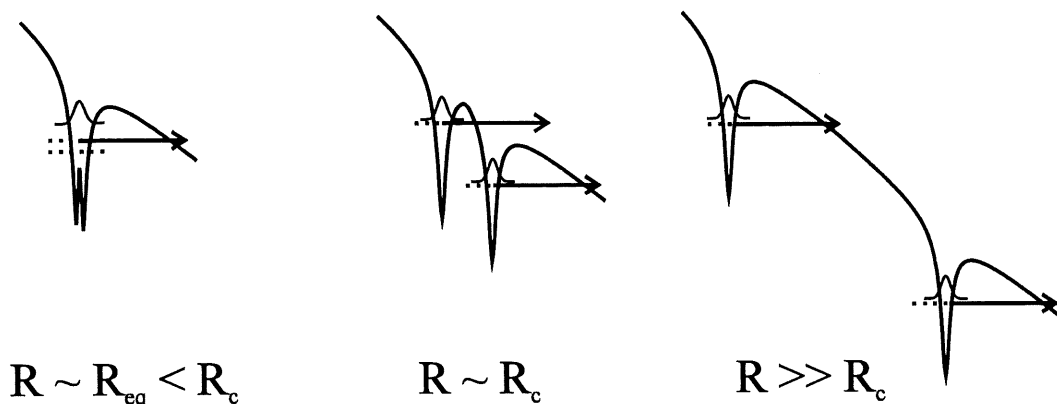


Figure 5. 2 : Structures de potentiel d'un ion moléculaire placé dans un champ laser intense polarisé parallèlement à l'axe internucléaire.

Dans ces structures de potentiel, la probabilité d'ionisation par effet tunnel change beaucoup avec la valeur de la distance internucléaire.

Lorsque la distance internucléaire est soit petite ( $R < R_c$ ), soit très grande ( $R \gg R_c$ ), l'électron doit traverser une barrière de potentiel très large pour accéder au continuum. A ces distances internucléaires, l'ionisation d'ions moléculaires en champ intense est très semblable à l'ionisation d'atomes en champ intense.

Pour les distances internucléaires intermédiaires, ( $R \sim R_c$ ), la situation est différente suivant que l'électron est localisé dans le puits supérieur ou dans le puits inférieur. Si l'électron est localisé dans le puits d'énergie la plus basse, il doit passer au travers d'une barrière de potentiel très large pour s'échapper de l'attraction du noyau et accéder au continuum. Si, au contraire, l'électron est localisé dans le puits supérieur, il doit franchir par effet tunnel une barrière de potentiel beaucoup plus mince que dans les cas précédents<sup>1</sup>. L'effet tunnel étant un effet très non-linéaire, la probabilité d'ionisation est

<sup>1</sup> La barrière de potentiel a une largeur très faible car le puits de potentiel supérieur (où l'électron est localisé) est déformé simultanément par le champ électrique et par le puits de potentiel voisin. Cet effet disparaît lorsque l'on considère une molécule neutre au lieu d'un ion moléculaire. En effet dans le cas d'une molécule neutre, supposer que l'électron considéré est localisé dans un puits donné implique forcément

alors beaucoup plus importante et même une faible probabilité de localiser l'électron dans le puits supérieur suffit pour augmenter la probabilité d'ionisation totale.

Echapper à la molécule depuis le puits de potentiel supérieur est un nouveau chemin d'ionisation en champ intense accessible uniquement autour de la distance internucléaire critique et la probabilité totale d'ionisation doit donc y être plus élevée. Ce chemin d'ionisation n'est accessible à la distance critique que si une composante du champ intense est alignée suivant l'axe internucléaire de l'ion moléculaire. Lorsque le laser est polarisé perpendiculairement à l'axe internucléaire, cet effet disparaît car les deux noyaux sont au même potentiel. Dans ce cas, le taux d'ionisation est principalement indépendant de la distance internucléaire.

Cette description qualitative de l'augmentation de la probabilité d'ionisation en champ intense d'un ion moléculaire autour d'une distance internucléaire critique présentée ici repose donc sur deux points:

- (1) L'électron peut être localisé dans un puits de potentiel lorsque la distance internucléaire dépasse une certaine valeur.
- (2) Lorsque l'électron est localisé dans un puits de potentiel, ce puits est suffisamment déformé par le potentiel voisin pour changer de manière significative la probabilité d'ionisation en champ intense.

Le chapitre suivant permet de quantifier cet effet d'augmentation du taux d'ionisation autour de la distance critique et de prévoir sous quelles conditions cette augmentation peut avoir lieu.

## 2. b/ Prédictions quantitatives.

---

qu'un autre électron évolue dans le puits voisin. Dans ce cas, le puits inférieur n'influence plus la structure du puits supérieur.

### Localisation de l'électron.

Le modèle d'augmentation du taux d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique présenté dans la partie précédente implique qu'il est possible de localiser l'électron dans un des deux puits<sup>1</sup>. L'électron ne doit donc pas pouvoir suivre le champ adiabatiquement. Cette condition est réalisée [117, 115], lorsque l'écart d'énergie entre les deux puits ( $R.E$ ) est supérieur à la séparation entre les niveaux d'énergies des puits en l'absence de champ ( $\omega_{gu}$ ). Dans ce cas, le passage par effet tunnel d'un puits à l'autre

---

<sup>1</sup> Peu importe dans quel puits l'électron est localisé puisque, dans un champ alternatif, le "puits supérieur" devient "puits inférieur" une demie-période optique plus tard.

n'est possible que pendant l'intervalle de temps  $\delta t$  où les niveaux d'énergie des deux puits coïncident soit, pour un champ de pulsation  $\omega_0$ , pendant:

$$\delta t \sim \frac{\omega_{gu}}{R\mathcal{E}\omega_0}$$

La probabilité de passer par effet tunnel d'un puits à l'autre est faible lorsque  $\delta t$  est faible devant le temps de passage par effet tunnel ( $1 / \omega_{gu}$ ) soit lorsque:

$$\delta t \omega_{gu} \sim \frac{\omega_{gu}^2}{R\mathcal{E}\omega_0} < 1 \quad (5.1)$$

Dans ces conditions, l'électron peut être considéré comme localisé<sup>1</sup> dans l'un des puits (sur l'échelle de temps caractéristique d'une période optique du laser) et la distance qui remplit la condition (5. 1) est la distance internucléaire critique où l'augmentation du taux d'ionisation a lieu.

#### Estimation de la distance internucléaire critique.

Le critère précédent pour estimer la distance internucléaire critique est en fait très proche [117] du critère adopté par d'autres groupes pour expliquer les énergies d'apparition des fragments libérés lors de l'explosion Coulombienne induite par un champ laser intense [116, 115]. D'après ce critère, la distance internucléaire critique  $R_c$  est égale à la distance internucléaire pour laquelle le maximum de la barrière de potentiel

---

<sup>1</sup> Ce concept de localisation induite par le laser est dynamique et signifie uniquement que lorsqu'un électron est dans un puits donné, sa probabilité de passer par effet tunnel dans le puits voisin est faible sur une période de temps égale à une période du laser. Cette localisation dynamique ne signifie pas qu'un seul puits est peuplé. En effet la population initiale est généralement répartie sur les deux puits.

interne se situe à une énergie égale à l'énergie de l'électron dans les puits de potentiel (Fig. 5. 3).

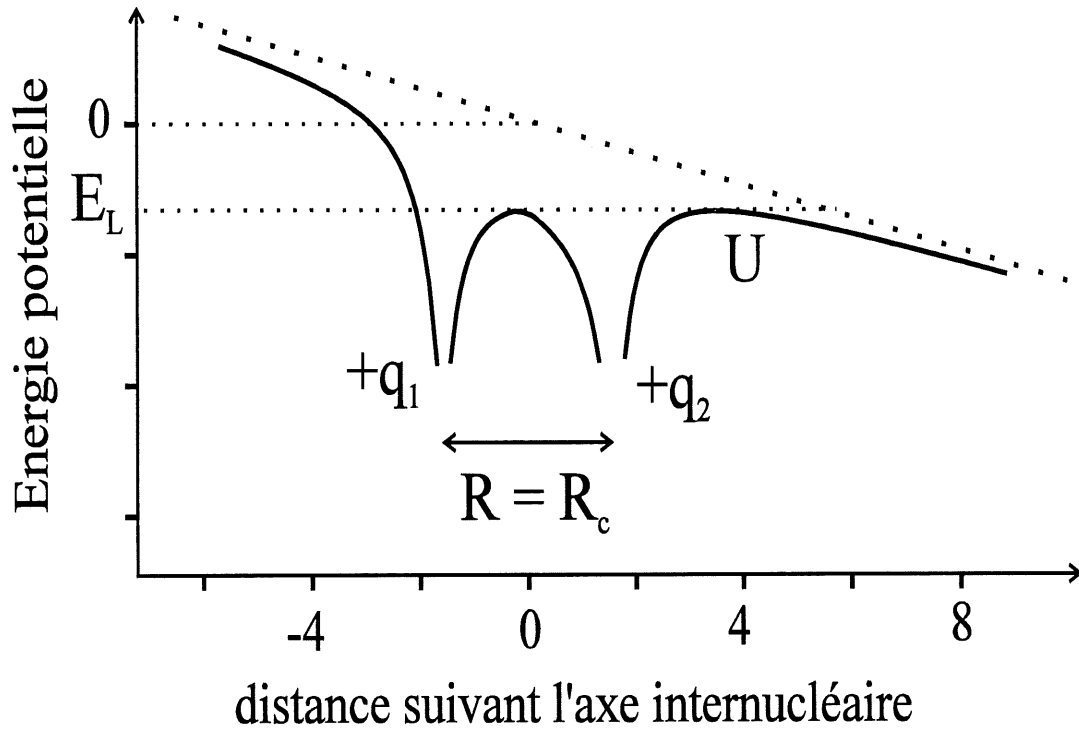


Figure 5. 3 : La distance internucléaire critique  $R_c$  est définie comme la distance où le maximum de la barrière de potentiel interne est égal à l'énergie moyenne de l'électron dans les puits de potentiels. Lorsque le maximum de la barrière est inférieur à cette énergie, l'électron peut suivre l'attraction du champ et passer d'un puits à l'autre. Quand la barrière interne est suffisamment élevée, l'électron peut être considéré comme localisé sur un des puits pendant un temps comparable à la période optique du champ.

Sans information préalable sur la localisation de l'électron, on peut estimer son énergie par l'énergie moyenne de l'électron localisé sur l'un ou l'autre des ions<sup>1</sup>. Les niveaux d'énergies accessibles sur chacun des ions sont égaux aux potentiels d'ionisation des atomes (ou ions) isolés,  $I_p$ , augmentés par l'attraction Coulombienne moyenne due à l'ion voisin. En unités atomiques, l'énergie moyenne de l'électron,  $E_L$ , est donc:

$$E_L(\text{u.a.}) = -\frac{\left(I_p^{(1)} + \frac{q_2}{R}\right) + \left(I_p^{(2)} + \frac{q_1}{R}\right)}{2} \quad (5.2)$$

Pour une distance internucléaire  $R$  séparant deux ions de charges  $q_1$  et  $q_2$ , le potentiel dans lequel évolue l'électron est:

$$U(x) = -\frac{q_1}{\left|x + \frac{R}{2}\right|} - \frac{q_2}{\left|x - \frac{R}{2}\right|} - \mathcal{E} x$$

et la barrière interne a son maximum en  $x_{\max}$ .

La valeur de la distance critique donnée  $U(x_{\max}) = E_L$ , dépend du champ électrique appliqué,  $\mathcal{E}$ , mais cette dépendance est faible [116]. Lorsque l'on néglige le champ appliqué, le maximum de la barrière de potentiel interne se situe en:

$$x_{\max} = \frac{R}{2} \frac{\sqrt{q_1} - \sqrt{q_2}}{\sqrt{q_1} + \sqrt{q_2}}$$

En ce point, le potentiel est:

$$U(x_{\max}) \approx -\frac{(\sqrt{q_1} + \sqrt{q_2})^2}{R}$$

La condition  $U(x_{\max}) = E_L$  donne la valeur de la distance internucléaire critique au-delà de laquelle l'électron peut être localisé:

---

<sup>1</sup> Cette hypothèse n'est pas valable dans le cas de l'ion moléculaire  $I_2^{2+}$  qui se dissocie en  $I^{2+}$ -I, car dans ce cas, le puits où l'électron est localisé est connu : l'électron est forcément localisé dans le puits créé par l'ion simplement chargé (dans ce cas le noyau qui peut être ionisé est I, soit  $I^+ + e^-$ ).

$$R_c(\text{u.a.}) = \frac{q_1 + q_2 + 4\sqrt{q_1 q_2}}{I_p^{(1)} + I_p^{(2)}} \quad (5.3)$$

ou encore:

$$R_c(\text{\AA}) = 14.4 \frac{q_1 + q_2 + 4\sqrt{q_1 q_2}}{I_p^{(1)}(\text{eV}) + I_p^{(2)}(\text{eV})} \quad (5.4)$$

Lorsque  $q_1 = q_2 = q$ , la formule (5.3) conduit à la valeur de  $R_c$  :

$$R_c(\text{u.a.}) = \frac{3q}{I_p^{(q)}}$$

Lorsque les effets de résonances de charges dans le champ intense sont considérés [115], la valeur de la distance critique est supérieure et est donnée par:

$$R_c^{\text{CR}}(\text{u.a.}) = \frac{4.07q}{I_p^{(q)}}$$

$q_1 - q_2$	1-1	1-2	2-2	1-3	3-2	3-3
$R_c(\text{\AA})$	4.1	4.2	4.5	3.6	4.1	3.9

Table 5. 1 : *Estimation des distances internucléaires critiques pour plusieurs ions moléculaires de l'iode (estimées d'après la formule (5.4)). Les charges indiquées  $q_1$  et  $q_2$  sont caractéristiques des structures de potentiel considérées dans lesquelles évolue l'électron (avant ionisation) ; (1-1) représente donc l'ion moléculaire  $I^+-I$ . Toutes ces distances internucléaires sont proches de 4 Å.*

Dans le cas particulier de l'iode ( $I_p^{(1)} = 10.45 \text{ eV}$ ,  $I_p^{(2)} = 19.3 \text{ eV}$ ,  $I_p^{(3)} = 33 \text{ eV}$ ), les distances internucléaires critiques estimées avec la formule (5.4) sont indiquées dans la table (5.1). L'un des succès de ce modèle vient du fait que toutes ces valeurs sont très similaires. On peut donc définir une distance internucléaire critique quelle que soit la

charge des ions moléculaires considérés. Si le taux d'ionisation est suffisamment augmenté pour tous les types d'ions moléculaires, ceci permet l'ionisation par cascade lorsque l'ion moléculaire est à la distance internucléaire critique.

L'existence d'une seule distance internucléaire critique peut se généraliser sous certaines conditions. Les ions moléculaires qui sont principalement produit par ionisation en champ laser intense vérifient  $q_1 = q_2 \pm 1$  [88]. De plus, le potentiel d'ionisation d'un ion de charge  $(q-1)$  peut être approximé [117] par:

$$I_p^{(q)} \sim qI_p^{(1)} \quad (5. 5)$$

En reportant cette valeur dans l'expression (5. 3) avec  $q_1 \sim q_2$ , on obtient que la distance internucléaire critique est indépendante de la charge de l'ion moléculaire final. Pour le cas particulier de l'iode on obtient:  $R_c \sim 4.3 \text{ \AA}$ .

Dans ce chapitre, je m'intéresse particulièrement à l'ionisation de l'ion moléculaire  $I_2^{2+}$  qui se dissocie en  $I^{2+}-I$ . Pour cet ion particulier, la théorie précédente ne s'applique pas directement car pouvoir étudier cet ion particulier impose que l'électron est localisé dans le puits de potentiel créé par l'ion chargé une fois. Dans ce cas l'énergie de l'électron n'est pas égale à l'énergie moyenne  $E_L$  (5. 2) mais est égale à la somme de  $I_p^{(1)}$  (énergie de l'électron dans le puits de potentiel de  $I^+$ ) abaissée par l'énergie d'attraction Coulombienne moyenne due à la présence du noyau voisin doublement chargé. L'énergie de l'électron est donc:

$$E(\text{u.a.}) = -I_p^{(1)} - \frac{2}{R_0}$$

et le maximum de la barrière de potentiel interne est égal à cette énergie pour:

$$R_c = 5.3 \text{ \AA} \quad (5. 6)$$



Augmentation de la probabilité d'ionisation autour de la distance critique.

Plusieurs modèles ont été développés pour estimer la probabilité d'ionisation d'ions moléculaires en champ intense en fonction de la distance internucléaire. L'équation de Schrödinger dépendante du temps à trois dimensions résolue dans le cas de  $H_2^+$  [113] montre que le taux d'ionisation passe par un maximum prononcé autour de 10 - 12 a. u. Autour de ce maximum, la probabilité d'ionisation est environ dix fois plus importante que celle de l'atome d'hydrogène.

La résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension donne des taux d'ionisation qui varient de la même manière qu'à trois dimensions mais la probabilité d'ionisation est généralement augmentée d'un ordre de grandeur par rapport aux calculs tridimensionnels pour  $H_2^+$  [115]. En assimilant les potentiels ioniques à des potentiels Coulombiens il est possible d'étendre ces calculs au cas d'ions moléculaires plus complexes [115, 117].

Toujours en assimilant les potentiels ioniques à des potentiels Coulombiens (lissés), il est possible de simuler classiquement [124], l'évolution d'un électron soumis simultanément à l'attraction du champ électrique intense et du champ électrique dû aux ions environnants. Même si cette approche ne prend pas en compte la possibilité qu'a l'électron de s'échapper des potentiels Coulombiens par effet tunnel, l'effet d'augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique subsiste que ce soit à une ou à trois dimensions.

Bien que la valeur exacte de l'augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique comparé au taux d'ionisation obtenu pour des noyaux isolés (ions moléculaires totalement dissociés) change d'un cas particulier à l'autre, toutes ces théories prédisent une augmentation de un ou deux ordres de grandeur. Généralement, l'intensité nécessaire pour atteindre un état de charge donné est réduite d'un facteur

proche de 10 à la distance critique par rapport à l'intensité nécessaire pour une distance internucléaire infinie [124].

Pour quantifier le taux d'ionisation en fonction de la distance internucléaire de l'ion moléculaire considéré, une approche simple et intuitive [117] est utilisable dans le domaine d'ionisation par effet tunnel. Pour des distances internucléaires supérieures à la distance internucléaire critique, il est possible de considérer l'ion moléculaire comme deux ions séparés (ou un ion et un atome) et de calculer le taux d'ionisation d'un des ions (ou atome) soumis à un champ électrique local,  $\vec{\mathcal{E}}_T$  (Fig. 5. 4). Ce champ électrique est la somme du champ laser  $\vec{\mathcal{E}}_L$  et du champ Coulombien créé par l'ion voisin  $\vec{\mathcal{E}}_{ion}$  :

$$\vec{\mathcal{E}}_T = \vec{\mathcal{E}}_L + \vec{\mathcal{E}}_{ion}$$

Lorsque la distance entre les deux noyaux est  $R$ , le champ créé par l'ion est:

$$\mathcal{E}_{ion} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0(R - R_0)^2}$$

où  $R_0 \sim 1.2 \text{ \AA}$  est introduit afin de tenir compte du champ électrique créé par l'ion voisin au bord du puits de potentiel plutôt qu'en son centre. La probabilité d'ionisation obtenue en utilisant la théorie ADK d'ionisation par effet tunnel [17] (présentée au chapitre II. 2) correspond alors bien à la probabilité d'ionisation calculée en résolvant l'équation de Schrödinger à une dimension [117].

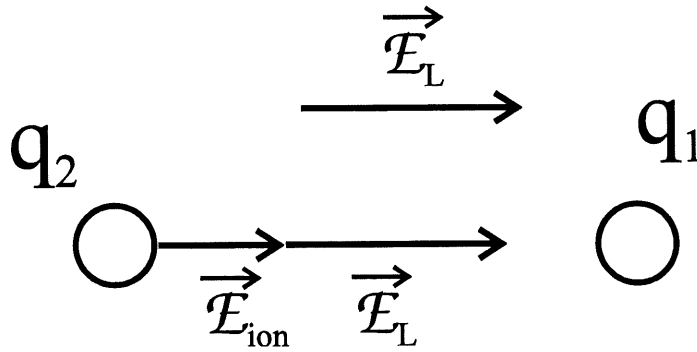


Figure 5. 4 : Augmentation du taux d'ionisation d'un ion moléculaire dû à la proximité

*d'un ion. Lorsqu'un ion (ou atome) de charge  $q_2$  est placé dans un champ laser intense à proximité d'un ion de charge  $q_1$  le champ électrique total qu'il ressent est la somme du champ laser et du champ dû à l'ion voisin.*

Dans un ion moléculaire, le champ créé par un ion sur l'ion (atome) voisin peut être très important puisque les distances entre les noyaux sont très courtes. Le champ électrique créé par un ion de charge  $q_1$  à une distance  $R$  est:

$$\mathcal{E}_{\text{ion}} = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 R^2}$$

Pour une distance  $R = 3 \text{ \AA}$  et un ion de charge  $q_1 = 1$ , le champ électrique créé est  $\mathcal{E}_{\text{ion}} = 1.6 \times 10^8 \text{ V / cm}$ . Ce champ électrique correspond au champ maximal obtenu avec une impulsion (linéairement polarisée) d'intensité (2. 7):

$$I = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_{\text{max}}^2}{377} = 3.4 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$$

Pour un ion de charge  $q$ , l'intensité équivalente est  $q^2$  fois supérieure.

Cette estimation de l'intensité équivalente correspond au cas particulier d'un ion moléculaire  $I_2^{(q+q')^+}$  autour de la distance critique  $R_c \sim 4 \text{ \AA}$ . La distance entre un ion et le bord du puits de potentiel voisin est en effet d'environ  $3 \text{ \AA}$  ( $2 \text{ \AA}$  lorsque les deux noyaux ont la même charge). La modification du champ total induite par la proximité d'un ion est donc importante dans les cas où les ions sont irradiés par des impulsions d'intensité égales à quelques  $3 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ . C'est précisément la gamme d'intensité où l'ionisation multiple de  $I_2$  à lieu [125].

L'influence d'un ion avoisinant est beaucoup moins important lorsque le champ laser est polarisé perpendiculairement à l'axe internucléaire (Fig. 5. 5). En effet lorsque le

champ laser  $\vec{E}_L$  est perpendiculaire au champ créé par l'ion voisin  $\vec{E}_{ion}$ , l'amplitude du champ total est:

$$E_T = \sqrt{E_L^2 + E_{ion}^2} \quad (5.7)$$

et le champ local maximal est donc plus proche du champ laser seul que dans le cas où les deux champs sont parallèles.

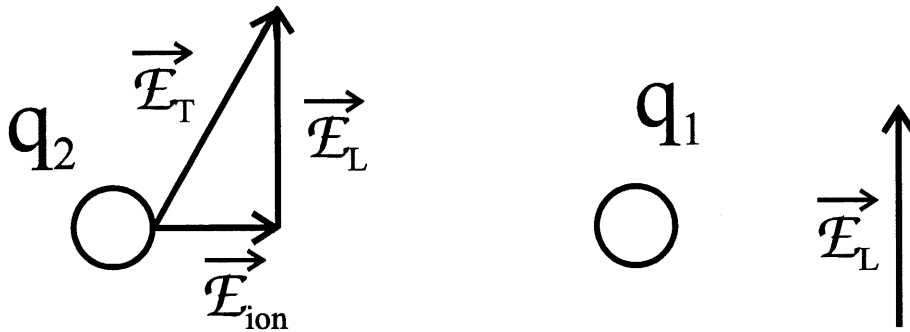


Figure 5. 5 : *Champ local total lorsque le champ laser est perpendiculaire à l'axe internucléaire.*

De nombreuses approches théoriques prédisent donc une augmentation importante du taux d'ionisation d'ions moléculaires autour de la distance internucléaire critique sous des conditions bien définies. Notre technique d'imagerie résolue dans le temps de paquets d'ondes dissociatifs nous a permis de mettre en évidence l'existence de cet effet.

### 3/ Mise en évidence expérimentale de l'augmentation du taux d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique.

Plusieurs propriétés de l'imagerie résolue dans le temps de paquets d'ondes dissociatifs par explosion Coulombienne rendent cette technique toute indiquée pour l'étude du taux

d'ionisation d'ions moléculaires en champ intense en fonction de leurs distances internucléaires. En effet, pour cette étude il est nécessaire de disposer d'ions moléculaires. Les champs intenses ultracourts permettent de créer facilement ces ions. La technique de mesure permet de détecter des fragments provenant de molécules alignées suivant un axe connu. Il est donc possible de mesurer le taux d'ionisation d'ions moléculaires irradiés par un champ intense polarisé parallèlement ou perpendiculairement à l'axe internucléaire. D'après les modèles développés, l'orientation de la polarisation doit grandement modifier le taux d'ionisation [124].

Pour étudier le taux d'ionisation en champ intense d'un ion moléculaire en fonction de sa distance internucléaire, nous avons choisi d'utiliser la technique standard pompe-sonde. Une première impulsion, l'impulsion pompe, crée des ions moléculaires qui peuvent ensuite évoluer. Après un délai d'évolution connu, une seconde impulsion, sonde, permet de mesurer le taux d'ionisation de l'ion moléculaire en fonction de sa distance internucléaire. La molécule choisie pour cette étude est la molécule d'iode en raison de sa masse importante qui l'amène à évoluer lentement.

Les deux étapes de cette approche, création d'ion moléculaires et mesure du taux d'ionisation de ces ions, posent problème.

Une possibilité pour créer ces ions serait d'utiliser une impulsion ultracourte centrée à une longueur d'onde suffisamment énergétique pour induire une transition depuis l'état de départ vers un état ionique par une transition à un ou deux photons. Dans le cas de l'iode, l'énergie nécessaire pour accéder à un état dissociatif de l'ion  $I_2^+$  est d'environ 12 eV, ce qui nécessite des photons de 100 nm (~200 nm pour une transition à deux photons). Nous ne disposons pas d'une telle source. La seconde possibilité (que nous avons adoptée) pour créer les ions moléculaires est d'irradier les molécules par une impulsion ultracourte intense. Afin de pouvoir étudier le taux d'ionisation autour de la distance internucléaire critique après un certain délai d'évolution, les ions moléculaires

doivent être créés à une distance internucléaire plus faible que la distance critique. Avec les impulsions intenses de 80 fs dont nous disposons, cette condition interdit d'utiliser les ions  $I^+-I^+$ ,  $I^+-I^{2+}$  ou des ions plus chargés puisqu'ils sont principalement créés à la distance internucléaire critique [108]. Les seuls ions utilisables sont donc  $I^+-I$  et  $I^{2+}-I$ .

L'étape de mesure du taux d'ionisation des ions moléculaires ne peut avoir lieu qu'après un temps d'évolution au moins égal à la durée des impulsions pompe et sonde. Si cette condition n'est pas réalisée, les deux impulsions lumineuses peuvent interférer<sup>1</sup> et l'interprétation des résultats devient plus complexe. Cette condition conduit à utiliser l'ion  $I^{2+}-I$  plutôt que l'ion  $I^+-I$  car les théories prédisent que l'ionisation de  $I^+-I$  en  $I^+-I^+$  a lieu autour de  $R \sim 4 \text{ \AA}$  (table 5. 1) alors que pour l'ion  $I^{2+}-I$  la distance critique doit se situer à  $\sim 5.3 \text{ \AA}$  (5. 6, p.193). Puisque la distance internucléaire de départ est  $2.667 \text{ \AA}$ , le temps d'évolution nécessaire à l'ion  $I^{2+}-I$  pour atteindre sa distance internucléaire critique doit être significativement plus grand que pour l'ion  $I^+-I$ . Deux autres raisons conduisent à choisir l'ion  $I^{2+}-I$  plutôt que  $I^+-I$  :

- (1) Le champ électrique créé par l'ion  $I^{2+}$  est supérieur au champ créé par  $I^+$ , son effet sur le taux d'ionisation doit être plus facile à détecter;
- (2) L'interprétation des résultats est plus simple lorsque l'impulsion sonde est faible par rapport à l'impulsion pompe puisque la redistribution des populations ioniques est minimisée. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser une impulsion sonde aussi intense que possible car les modèles prédisant une augmentation du taux d'ionisation autour de  $R_c$  sont valables uniquement en champs forts. L'ion  $I^{2+}-I$  est créé à des intensités supérieures aux intensités nécessaires pour créer l'ion  $I^+-I$  [125] et permet d'utiliser une impulsion sonde intense.

---

<sup>1</sup> Pour deux impulsions de 80 fs et d'amplitudes similaires, c'est uniquement lorsque le délai est supérieur à 100 fs que l'on peut considérer que l'on a deux impulsions séparées quel que soit le déphasage entre les deux impulsions. Dans notre expérience, le délai n'est pas contrôlé avec une précision interférométrique et c'est donc uniquement pour des délais supérieurs à 100 fs que notre expérience est réellement une expérience pompe-sonde.

### 3. a/ Montage expérimental.

Dans cette expérience, l'impulsion pompe qui crée les ions moléculaires étudiés,  $I^{2+}-I$ , est une impulsion intense ultracourte (Fig. 5. 6). La transition depuis l'état fondamental vers l'état  $I^{2+}-I$  doit être principalement déterminée par le facteur de Franck-Condon<sup>1</sup> et le paquet d'ondes créé dans le potentiel de  $I_2^{2+}$  qui se dissocie en  $I^{2+}-I$  est créé avec une distance internucléaire de départ proche de 2.667 Å. L'ion moléculaire évolue ensuite pendant un temps connu puis est irradié par une seconde impulsion intense qui peut ioniser l'ion moléculaire  $I^{2+}-I$  vers des états de charge supérieurs. L'état de charge final est déterminé par le spectre de temps de vol des ions  $I^{2+}$ . En observant la diminution du signal dû à l'ion  $I^{2+}-I$  et l'apparition simultanée de fragments provenant de  $I^{2+}-I^+$ , en fonction du délai entre les impulsions pompe et sonde, il est possible d'étudier la probabilité d'ionisation de l'ion moléculaire  $I^{2+}-I$  en fonction de sa distance internucléaire.

---

<sup>1</sup> A l'opposé des autres ions moléculaires, la probabilité de création de l'ion  $I^{2+}-I$  doit décroître avec la distance internucléaire car l'ion moléculaire intermédiaire,  $I^+-I$ , doit s'ioniser en  $I^+-I^+$  plutôt qu'en  $I^{2+}-I$  lorsque la distance internucléaire est proche de la distance critique de cet ion  $R_c \sim 4$  Å.

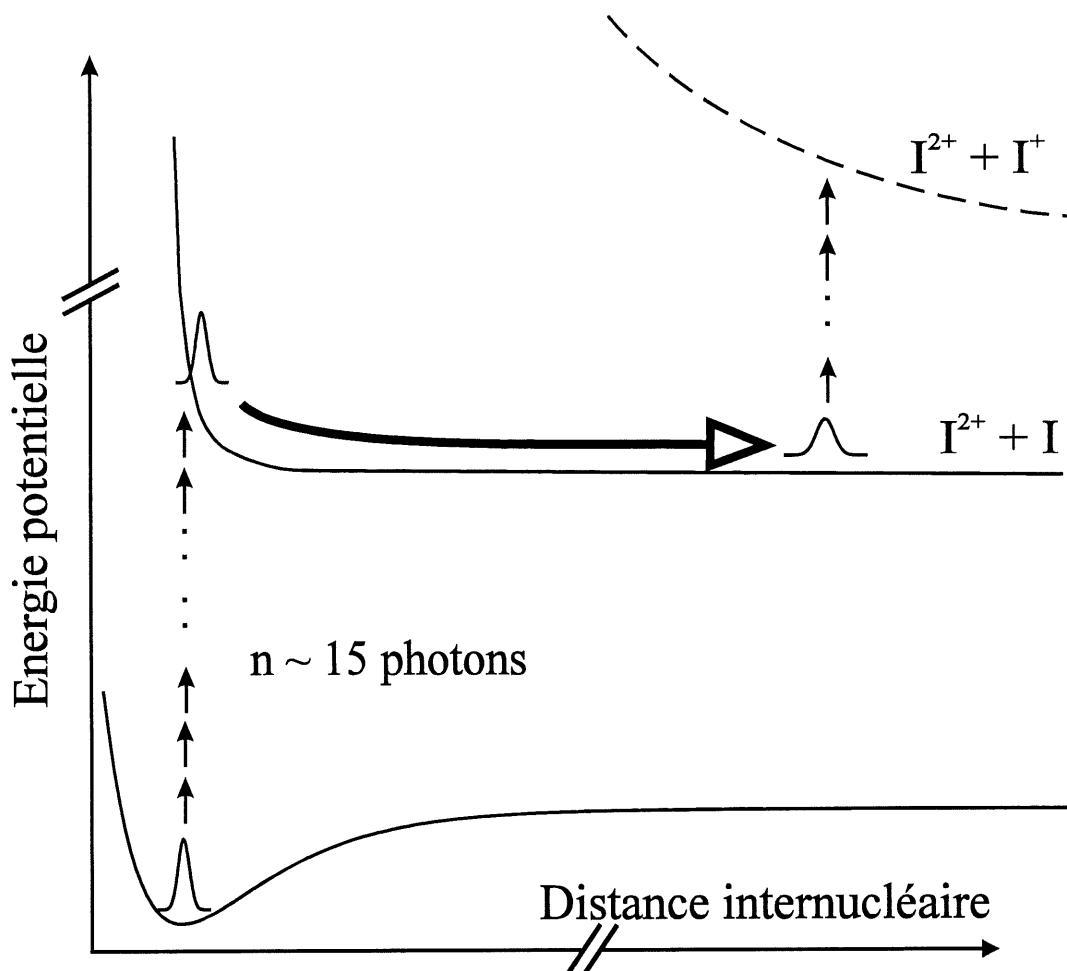


Figure 5. 6 : Représentation schématique de l'expérience pompe-sonde permettant l'étude du taux d'ionisation de  $I^{2+}$ -I lors de sa dissociation.

Le montage expérimental (Fig. 5. 7) est très similaire aux montages utilisés dans le chapitre précédent. Une impulsion femtoseconde amplifiée (80 fs, 200  $\mu$ J, 625 nm) est séparée en deux impulsions par un interféromètre de Michelson qui permet de contrôler le délai entre les deux impulsions sortantes. L'impulsion sonde est atténuée par réflexion sur un miroir partiellement réfléchissant. La polarisation de cette impulsion est contrôlable grâce à une lame quart d'onde (d'ordre zéro) introduite dans un bras du Michelson. L'impulsion pompe est polarisée parallèlement à l'axe de la chambre à temps de vol. Les



deux impulsions sont focalisées sur une ouverture de  $200\ \mu\text{m}$  de diamètre placée à proximité<sup>1</sup> du foyer d'une lentille de 1 mètre de focale. Un miroir parabolique fait l'image de cette ouverture dans la chambre à vide avec un grandissement de  $1/20$ . Les deux faisceaux se recouvrent donc dans la chambre à vide sur un foyer d'approximativement  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre. Au foyer, les intensités maximales sont estimées à  $I_{\text{pompe}} \sim 2.4 \times 10^{14}\ \text{W/cm}^2$  pour l'impulsion pompe et  $I_{\text{sonde}} \sim 1.6 \times 10^{14}\ \text{W/cm}^2$  pour la sonde.

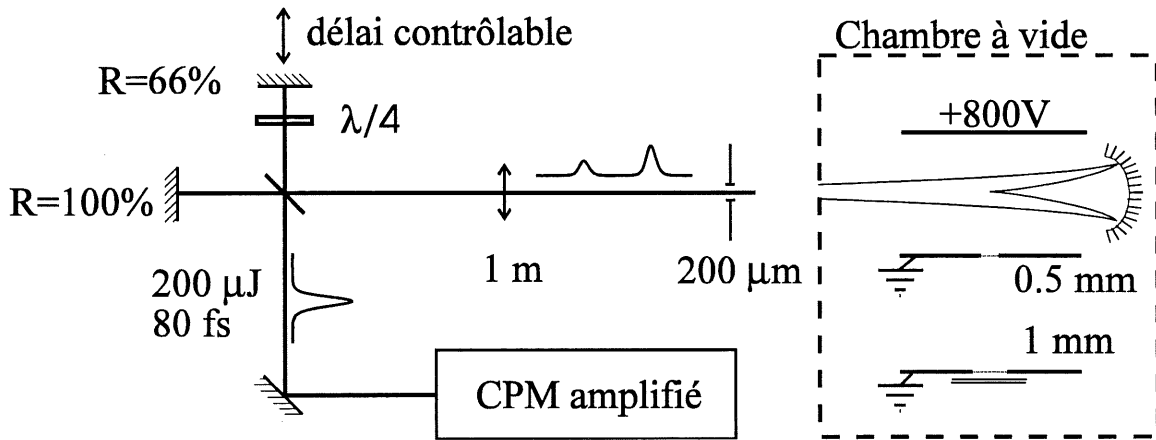


Figure 5. 7 : Montage expérimental utilisé pour l'expérience pompe-sonde de mesure de la probabilité d'ionisation d'ions moléculaires  $\text{I}^{2+}\text{-I}$  en champ intense.

Le spectromètre de masse à temps de vol est très similaire à celui qui est utilisé dans les autres chapitres. Les ouvertures percées dans les électrodes de déflexion sont circulaires de diamètres de  $0.5\ \text{mm}$  et  $1\ \text{mm}$ . Les ions  $\text{I}^{2+}$  provenant de la dissociation de  $\text{I}^{2+}\text{-I}$  ont une vitesse asymptotique de  $1.1 \times 10^3\ \text{m s}^{-1}$ . Avec une tension déflectrice de  $800\ \text{V}$ , l'angle d'acceptance (4. 6, p. 126) est donc  $\theta_{\text{max}} = 15^\circ$ . Cet angle d'acceptance permet aux ions  $\text{I}^{2+}$  détectés d'avoir une vitesse transverse maximale de:

<sup>1</sup> L'ouverture n'est pas placée exactement au foyer afin d'assurer que le profil spatial des faisceaux transmis est imposé par la géométrie de l'ouverture.

$$V_{\perp} = \frac{\phi_1}{\tau_{tdv}} = 290 \text{ ms}^{-1}$$

L'énergie apparente des ions  $I^{2+}$  détectés peut donc être réduite de 50 meV (4. 7, p. 126) au maximum par rapport à leur énergie réelle. De plus, si l'on néglige toute possibilité d'alignement des molécules le long du champ<sup>1</sup>, on connaît l'orientation des ions moléculaires avant ionisation avec une incertitude de  $\sim 15^\circ$ .

L'iode est introduit par une micro fuite dans la chambre à vide jusqu'à une pression d'environ  $4 \times 10^{-7}$  Torr (la pression résiduelle est  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr). Le mouvement thermique des molécules induit une incertitude sur la vitesse des fragments détectés égale à (4. 11, p. 131):

$$\delta V = 2 \sqrt{\frac{k_B T}{2m}} \sim 200 \text{ ms}^{-1}$$

Les ions  $I^{2+}$  provenant de la dissociation de  $I^{2+}$ -I ont la vitesse moyenne de  $1100 \text{ ms}^{-1}$  et l'incertitude sur la mesure de l'énergie de ces ions est donc:

$$\delta E \sim m V_0 \delta V \sim 300 \text{ meV}$$

Les ions  $I^{2+}$  provenant de l'explosion Coulombienne de  $I_2^{3+}$  ont une vitesse  $V_0 \sim 2600 \text{ ms}^{-1}$  et l'incertitude sur la mesure de leur énergie est:

$$\delta E \sim m V_0 \delta V \sim 700 \text{ meV}$$

---

<sup>1</sup> Dans cette expérience nous n'avons vu aucun effet d'alignement des molécules le long du champ. Cette possibilité d'alignement est considérée en fin de chapitre.

### 3. b/ Résultats expérimentaux et interprétations.

#### Dissociation de l'ion moléculaire $I_2^{2+}$ -I.

Lorsque l'on irradie les molécules uniquement avec l'impulsion pompe (polarisée le long de l'axe de la chambre à temps de vol), le spectre de temps de vol des ions  $I^{2+}$  (Fig. 5. 8) consiste en plusieurs paires de pics symétriques par rapport au centre du spectre. Les deux pics centraux proviennent de l'ion moléculaire  $I_2^{2+}$  se dissociant en  $I^{2+}$  et I (notés 2-0 ou  $I^{2+}$ -I). Les deux suivants proviennent de 2-1, puis 2-2 et 2-3 [126].

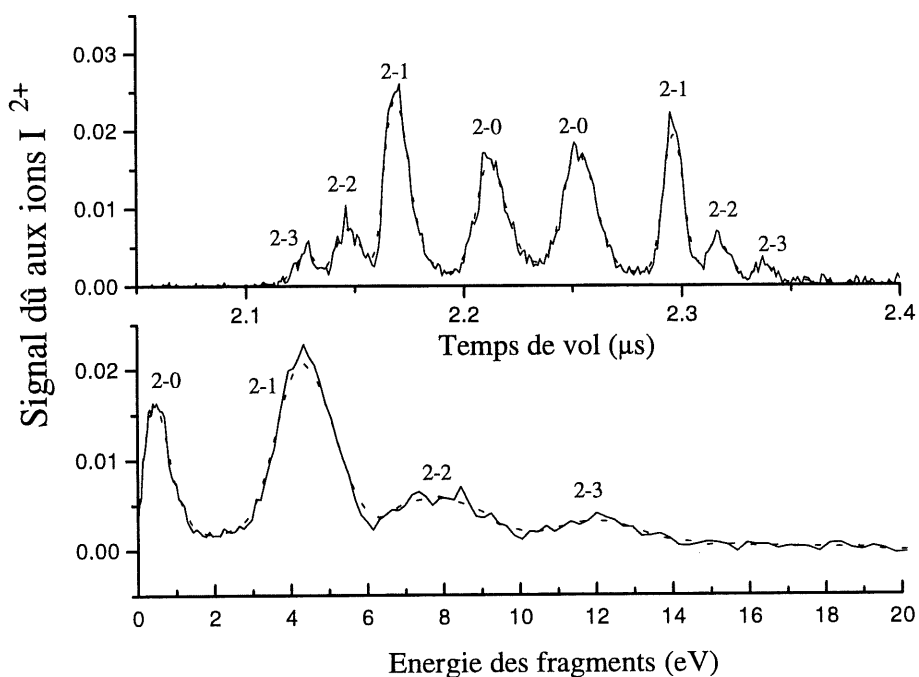


Figure 5. 8 : (a) Spectre de temps de vol des ions  $I^{2+}$  irradiés par l'impulsion pompe seule. (b) le même spectre représenté en fonction de l'énergie cinétique des fragments. Ces spectres ne sont pas corrigés pour prendre en compte la variation de l'efficacité de

détection de notre détecteur avec l'énergie des fragments. Les spectres en pointillé sont obtenus en moyennant le signal sur 3 ns.

Les spectres de la figure (5. 8) ne sont pas corrigés pour prendre en compte l'efficacité de détection qui varie comme l'inverse de l'énergie cinétique des fragments. L'efficacité de détection est maximale pour les fragments de basse énergie et le signal dû aux ions 2-0 est donc artificiellement grandi.

La figure (5. 9) représente le même spectre énergétique corrigé pour prendre en compte la réponse de notre détecteur.

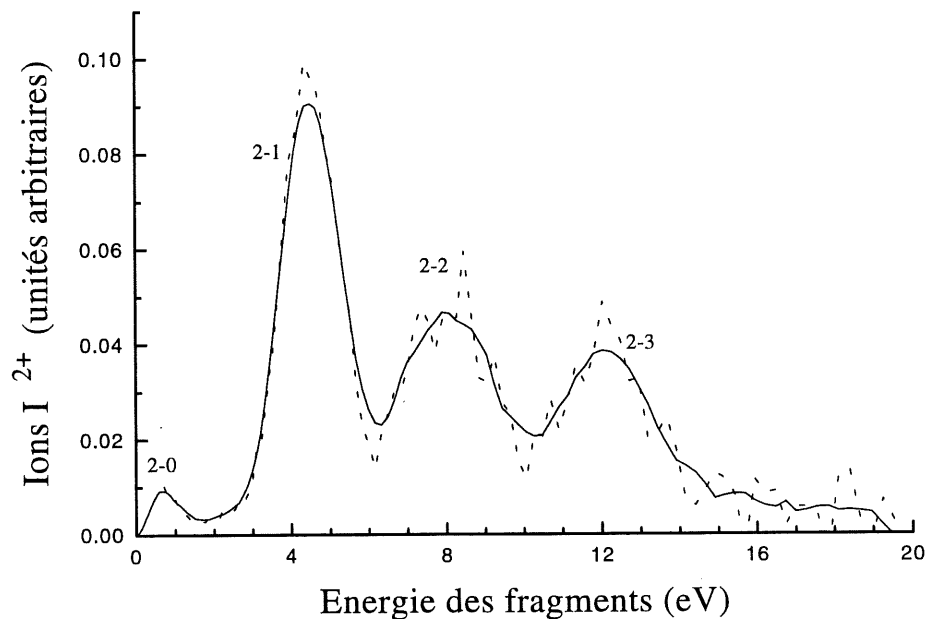


Figure 5. 9 : Spectre d'énergie des fragments  $I^{2+}$  après correction pour prendre en compte l'efficacité de détection de la chambre à temps de vol. Le spectre original est représenté en pointillés et le spectre obtenu après avoir fait une moyenne du signal sur 3 ns est représenté en traits pleins.

Après avoir pris en compte la réponse d'appareil du spectromètre à temps de vol, le signal dû aux ions (2-0) apparaît très faible devant les autres signaux. Ce signal a son maximum à l'énergie  $E = 0.7 \text{ eV}$  qui correspond à une vitesse  $V_0 \sim 1030 \text{ ms}^{-1}$ . La vitesse de dissociation asymptotique des ions moléculaires  $I^{2+}-I$  est donc  $20.6 \text{ \AA / ps}$ .

Les vitesses de dissociation mesurées sont récapitulées dans la table (5. 2):

	(1-0)	(1-1)	(2-0)	(2-1)	(2-2)	(2-3)
$V_{\text{dis}}(\text{\AA/ps})$	20.6	38.6	20.6	52	70	85

Table 5. 2 : *Vitesses de dissociation asymptotiques mesurées pour plusieurs ions moléculaires.*

Dans la suite, je présente des spectres non corrigés afin de faciliter la visualisation des modifications sur le signal (2-0) dues à l'impulsion pompe et moyennés sur 3 ns afin de réduire le bruit.

#### Mesure du taux d'ionisation.

Lorsque le paquet d'ondes créé dans l'état (2-0) est irradié par une impulsion sonde polarisée le long de l'axe de la chambre à temps de vol les spectres obtenus changent avec le délai d'évolution (Fig. 5. 10). Pour une polarisation perpendiculaire à l'axe l'effet est beaucoup plus faible (Fig. 5. 11).

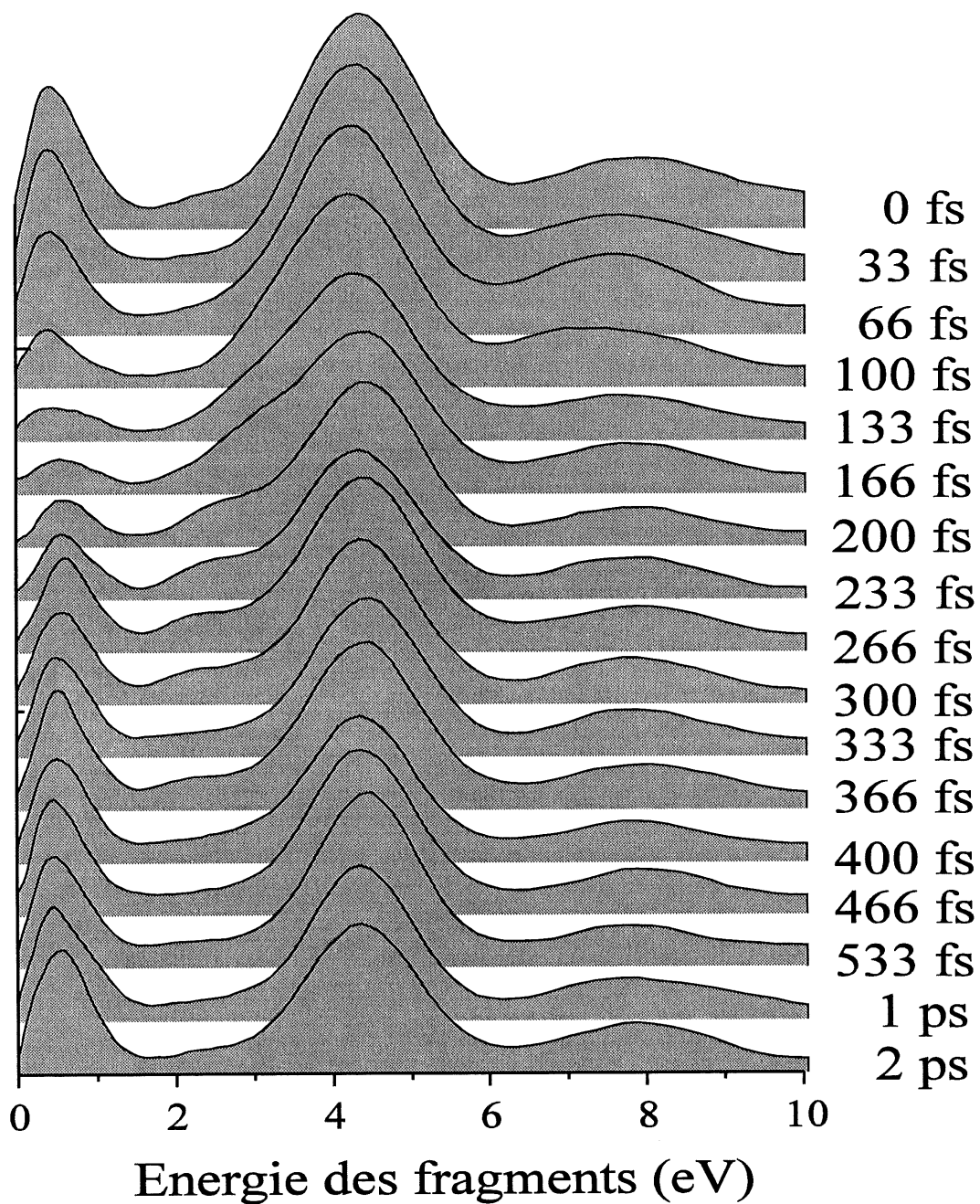


Figure 5. 10 : Spectres des ions  $I^{2+}$  obtenus avec une impulsion sonde polarisée suivant l'axe de la chambre à temps de vol. Les temps indiqués représentent le délai entre l'impulsion pompe (80 fs,  $2.3 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) et l'impulsion sonde (80 fs,  $1.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>).

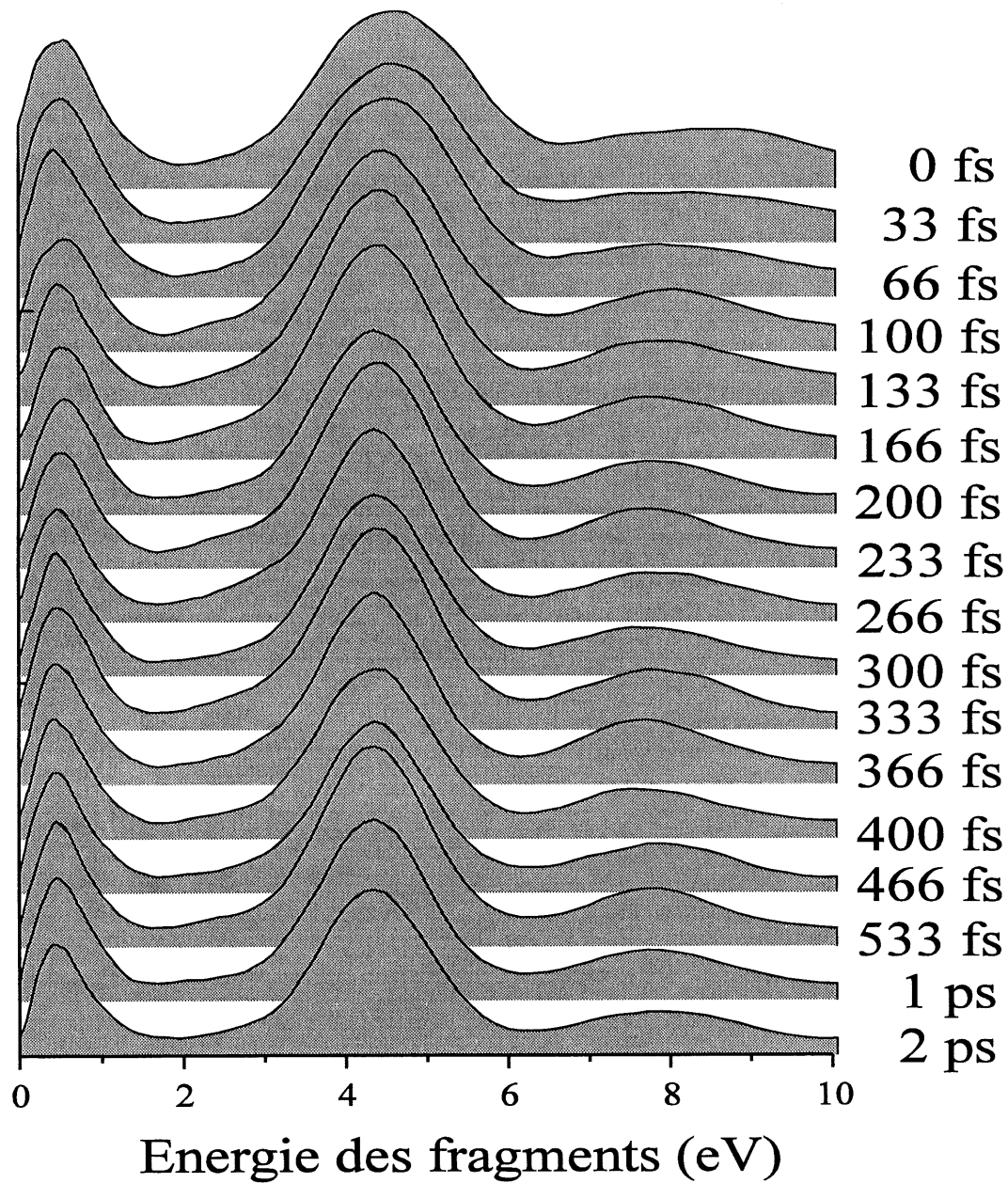


Figure 5. 11 : Spectres des ions  $I^{2+}$  obtenus avec une impulsion sonde polarisée perpendiculairement à l'axe du spectromètre à temps de vol. Les temps indiqués sont les délais entre l'impulsion pompe (80 fs,  $2.3 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) et l'impulsion sonde (80 fs,  $1.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>).

Chacun des spectres présentés dans les figures (5. 10) et (5. 11) a été obtenu en faisant une moyenne sur 2 000 impulsions laser et en moyennant le signal détecté sur 3 ns pour réduire le bruit.

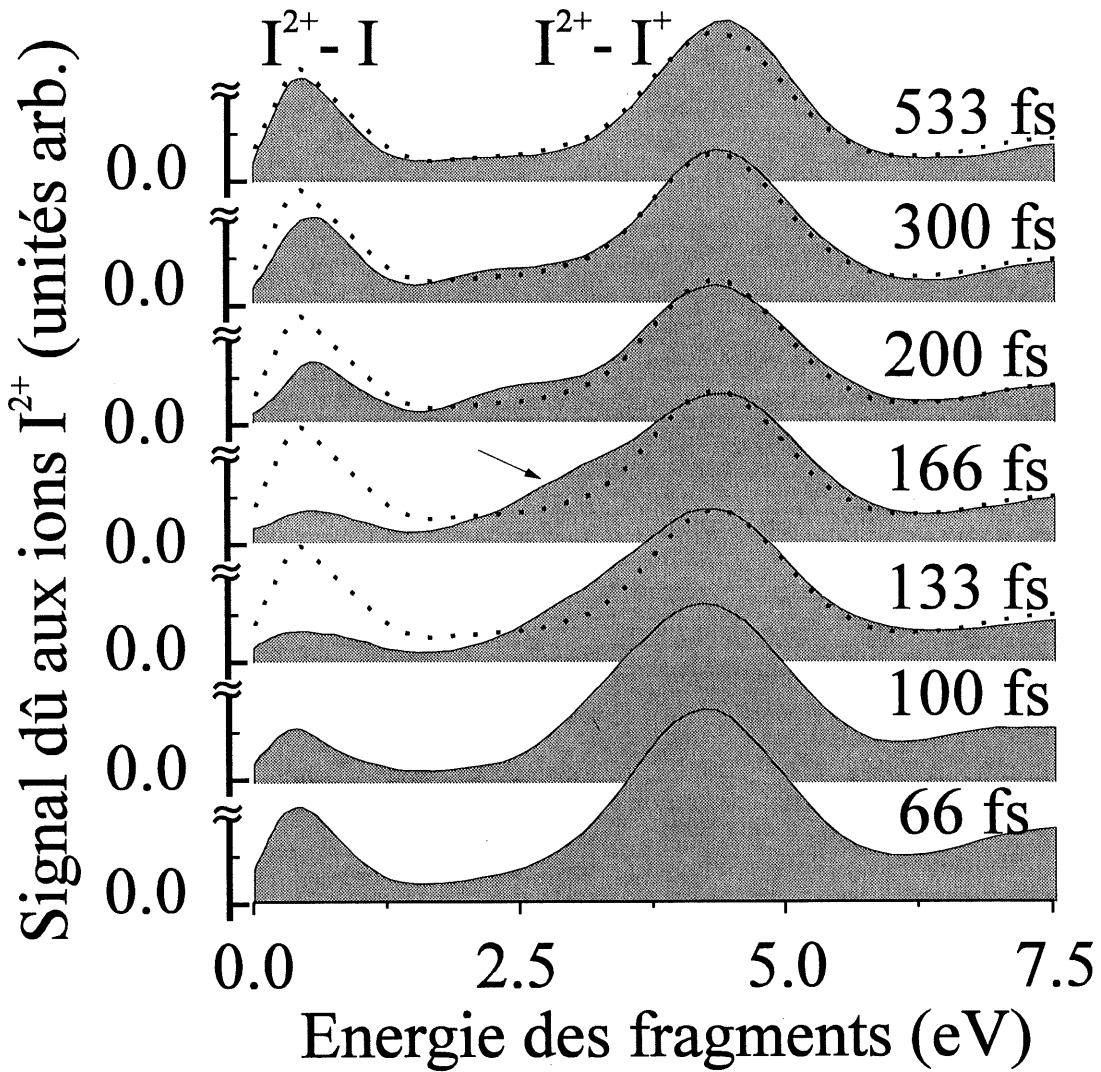


Figure 5. 12 : Sélection de spectres de la figure (5. 10). La courbe en pointillés est une courbe de référence obtenue pour un délai pompe-sonde de 1 ps, très similaire au spectre obtenu avec l'impulsion pompe seule. Les signaux sont moyennés sur 3 ns.



La série de spectres où la polarisation du laser est parallèle à l'axe internucléaire des ions  $I^{2+}-I$  a deux caractéristiques qui changent avec le délai. Afin d'en faciliter l'observation une sélection de quelques spectres est présentée dans la figure (5. 12) ainsi qu'un spectre de référence (pointillés) obtenu pour un délai de 1 ps.

Deux parties importantes des spectres de la figure (5. 12) changent avec le délai:

- (1) Le signal provenant de l'ion moléculaire  $I^{2+}-I$  est fortement réduit lorsque le délai augmente de zéro à 166 fs puis réapparaît lorsque le délai augmente.
- (2) Une structure supplémentaire apparaît sur le coté de faible énergie du pic provenant des ions moléculaires  $I^{2+}-I^+$  autour du délai de 166 fs (structure indiquée par une flèche). Pour des délais supérieurs, cette structure se déplace vers des énergies plus basses et son amplitude décroît.

Ces deux observations sont en accord avec l'interprétation suivante. Une fraction importante des ions  $I^{2+}-I$  est ionisée par la seconde impulsion autour du délai de 166 fs. L'ionisation de  $I^{2+}-I$  crée des ions  $I^{2+}-I^+$  ayant une énergie de répulsion Coulombienne qui décroît quand le délai d'évolution croît (soit quand la distance internucléaire de  $I^{2+}-I$  croît). Pour des délais inférieurs ou supérieurs à 166 fs la probabilité d'ionisation en champ intense de l'ion  $I^{2+}-I$  décroît.

Pour les spectres obtenus avec une impulsion sonde polarisée perpendiculairement à l'axe internucléaire (Fig. 5. 11) tout en conservant les autres conditions expérimentales identiques aux précédentes ni déplétion ni structure mobile ne sont observées. Cette observation est robuste lorsque la sonde a une intensité d'environ 70 % de celle de l'impulsion pompe<sup>1</sup>. Pour plusieurs intensités maximales, nous avons pu observer qu'il

---

<sup>1</sup> Pourvu que l'intensité de la pompe soit suffisante pour créer l'espèce ionique à étudier, c'est surtout le rapport des intensités de l'impulsion pompe et de l'impulsion sonde qui sont importants et non la valeur de ces intensités. En effet une espèce ionique est créée dans une certaine gamme d'intensités. Changer l'intensité maximale de l'impulsion pompe change uniquement le volume où espèce ionique considérée est

suffit de ramener la polarisation de l'impulsion sonde parallèlement à l'axe du spectromètre (l'axe internucléaire) pour faire réapparaître la déplétion du signal.

Ces observations sont en accord avec les caractéristiques générales de l'augmentation du taux d'ionisation autour d'une distance internucléaire critique.

### Etude de la structure mobile

Pour de très courts délais, la structure mobile apparaît confondue avec le pic (2-1). L'énergie de ce pic est caractéristique de l'explosion Coulombienne de  $I^{2+}-I^+$  ce qui indique que la structure mobile est due à des ions moléculaires  $I^{2+}-I^+$ . Puisque l'ion  $I^{3+}-I$  n'existe pas (aucune structure typique de cet ion moléculaire n'est détectée dans les spectres de temps de vol) cette structure ne peut pas provenir de réarrangements électroniques. L'existence de cette structure mobile ne peut donc s'expliquer que par l'ionisation de molécules ou d'ions moléculaires excités par l'impulsion pompe. De plus la position centrale de cette structure change avec le délai ce qui prouve que cette structure provient d'un paquet d'onde dissociatif.

La structure mobile peut provenir de l'ionisation de  $I^{2+}-I$  mais aussi de celle de  $I^+-I^+$  et  $I^+-I$  voire même de molécules neutres<sup>1</sup>. Nos résultats sont en accord avec ces possibilités car l'amplitude de la structure mobile est supérieure (d'un facteur  $\sim 2$ ) à la déplétion du signal (2-0) pour de courts délais ( $< 166$  fs). Pour des délais supérieurs ces deux amplitudes sont approximativement égales.

---

créée mais (pour un rapport d'intensités pompe / sonde donné) ne change pas l'intensité de l'impulsion sonde qui irradie l'espèce étudiée.

<sup>1</sup> Cette possibilité semble moins probable que les autres car elle implique que des molécules qui restent neutres après avoir été irradiées par l'impulsion pompe (intense) sont ionisées trois fois par l'impulsion sonde (moins intense que la pompe).

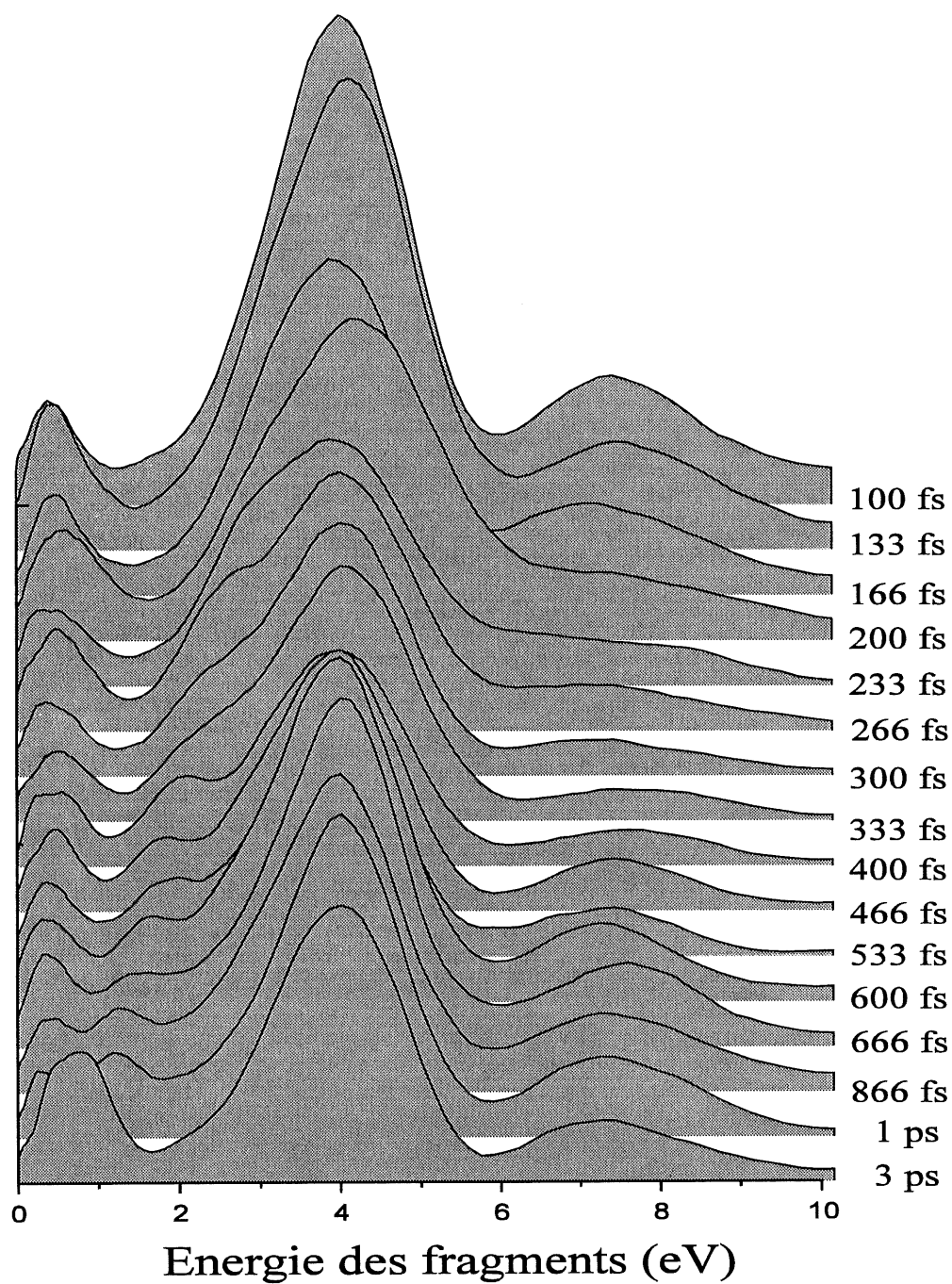


Figure 5. 13 : Spectres obtenus lorsque seuls les canaux dissociatifs (1-0) ou ceux mettant en jeu des états neutres (0-0) sont excités par l'impulsion pompe (pompe et sonde sont polarisées suivant l'axe internucléaire).

Pour étudier l'influence des paquets d'ondes créés dans les canaux de dissociation (1-0) et (0-0) (molécules neutres), nous avons réduit l'intensité de l'impulsion excitatrice ( $I_{\text{pompe}} \sim 1.2 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ ) afin d'ioniser au maximum une fois les molécules avec cette impulsion. Simultanément nous avons augmenté l'intensité de l'impulsion sonde ( $I_{\text{sonde}} \sim 7.5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ ) pour pouvoir ioniser toutes les molécules excitées et suivre leur dissociation quelle que soit la distance internucléaire. La figure (5. 13) présente les spectres obtenus.

Lorsque l'impulsion sonde est si intense par rapport à l'impulsion pompe, les molécules excitées peuvent être ionisées lors de leur dissociation quelle que soit leur distance internucléaire et l'on peut suivre l'évolution des paquets d'ondes jusqu'à un délai de 3 ps où ces paquets d'ondes se confondent avec le signal du canal (2-0). L'énergie de dissociation asymptotique des ions moléculaires  $\text{I}^+-\text{I}$  est de 0.7 eV comme celle des ions  $\text{I}^{2+}-\text{I}$  et il est donc normal que les deux signaux soient confondus pour un délai infini. L'énergie de la structure mobile créée dans ces conditions est semblable à l'énergie de la structure mobile détectée avec une impulsion pompe plus intense. Les paquets d'ondes créés dans les canaux de dissociation (1-0) et (0-0) peuvent donc contribuer à la structure mobile observée dans le cas précédent<sup>1</sup>.

Il est difficile d'étudier directement l'influence d'un paquet d'ondes créé uniquement dans l'état (1-1) car des paquets d'ondes sont simultanément créés dans les états (1-0) et (0-0)<sup>2</sup>. L'influence d'un paquet d'onde qui évoluerait dans le canal  $\text{I}^+-\text{I}^+$  avant d'être ionisé par la deuxième impulsion jusqu'au canal (2-1) doit être faible car l'énergie de la

---

<sup>1</sup> Dans l'expérience où les intensités pompe-sonde sont similaires, les ions moléculaires  $\text{I}^+-\text{I}$  doivent être créés à la périphérie du volume focal et non au centre comme dans le cas présent. Même si ces ions sont créés en plus grand nombre dans le cas où l'impulsion pompe est plus intense, leur effet sur le signal doit être plus faible que celui observé ici puisque l'intensité de la sonde est plus faible aux endroits où ils sont produits

<sup>2</sup> Ceci est d'autant plus vrai que dans le volume étudié l'intensité varie entre une valeur maximale et zéro. Confiner les molécules étudiées à un volume où l'intensité est uniforme faciliterait cette étude.

structure mobile est toujours plus faible que l'énergie (obtenue par des simulations classiques) d'un fragment qui évoluerait pour un certain temps dans le canal (1-1) puis serait ionisé jusqu'au canal (2-1) (Table 5. 3). Pour des délais supérieurs à 200 fs, l'écart entre ces deux énergies est supérieur à 1 eV, notre résolution est supérieure à cet écart.

Délai d'évolution (fs)	100	133	166	200	233	266	300
Energie centrale de la structure mobile principale (eV)	3.7	3.35	3.2	2.75	2.6	2.35	2.25
Energie calculée d'un fragment provenant du canal (1-1)	4.2	3.9	3.7	3.5	3.4	3.3	3.2
Energie centrale de la structure mobile des canaux (1-0) (eV)	4.2	3.2	3	2.7	2.6	2.4	2.3

Table 5. 3 : *Energie moyenne de la structure mobile pour les délais où cette structure est visible. L'énergie d'un ion  $I^{2+}$  provenant de l'ionisation d'un ion moléculaire  $I^+-I^+$  après propagation sur une courbe purement Coulombienne (la distance internucléaire de départ est 2.94 Å correspondant à l'énergie de dissociation finale des fragments  $I^+-I^+$ ) ainsi que les énergies de la structure mobile observée quand seul l'état (1-0) est excité sont aussi indiquées.*

La structure mobile provient donc de l'ionisation de paquets d'ondes dissociatifs mais son origine n'est donc pas déterminée de manière unique. Quel que soit le chemin par lequel cette structure mobile est créée, le fait que son amplitude décroisse lorsque le délai pompe-sonde augmente montre que la probabilité d'ionisation décroît lorsque la distance internucléaire croît.

### Déplétion du signal (2-0).

Observer la déplétion du signal dû aux ions  $I^{2+}$ -I est une manière plus directe de suivre le taux d'ionisation de cet ion. En effet, en supposant que l'impulsion sonde ne crée pas d'ions  $I^{2+}$ -I et en utilisant la population de départ comme référence, mesurer la population finale des ions  $I^{2+}$ -I permet de connaître leur taux d'ionisation. Si des ions  $I^{2+}$ -I sont produits par l'impulsion sonde (ionisation de  $I^+-I$ ), cette mesure donne une valeur du taux d'ionisation inférieure à la valeur réelle.

Les différentes composantes énergétiques du paquet d'ondes (2-0) (la distribution d'énergie est large de 600 meV) correspondent à plusieurs vitesses de dissociation. La figure (5. 14) représente les amplitudes des signaux dus aux composantes du paquet d'ondes  $I^{2+}$ -I ayant les énergies<sup>1</sup> de dissociations asymptotiques de 0.16 eV, 0.7 eV et 0.94 eV (les vitesses de dissociation asymptotiques correspondantes sont  $\sim 10 \text{ \AA / ps}$ ,  $\sim 20.6 \text{ \AA / ps}$  et  $\sim 24 \text{ \AA / ps}$ ). Les trois signaux passent par un minimum prononcé où la déplétion du signal est de 70 % du signal de référence (obtenu pour un délai de 1 ps). La partie la plus rapide du paquet d'onde atteint son minimum avant la partie la plus lente et recouvre son amplitude asymptotique avant elle. L'évolution de la composante d'énergie intermédiaire est bien encadrée par les deux composantes extrêmes considérées ici. Ces résultats sont en accord avec l'existence d'une distance internucléaire critique  $R_c$  où le taux d'ionisation est maximal. Chaque composante du paquet d'ondes prend un certain temps pour atteindre  $R_c$ . La composante la plus rapide atteint  $R_c$  avant la plus lente et s'éloigne de  $R_c$  avant.

---

<sup>1</sup> Ces énergies sont les énergies mesurées directement sans tenir compte de la résolution limitée de notre spectromètre. Les énergies réelles peuvent être supérieures d'environ 50 meV à ces énergies mesurées. Dans le cas où l'erreur sur la mesure est maximale, les vitesses asymptotiques de dissociation des fragments considérés sont  $11.3 \text{ \AA / ps}$ ,  $21.3 \text{ \AA / ps}$  et  $24.5 \text{ \AA / ps}$ .

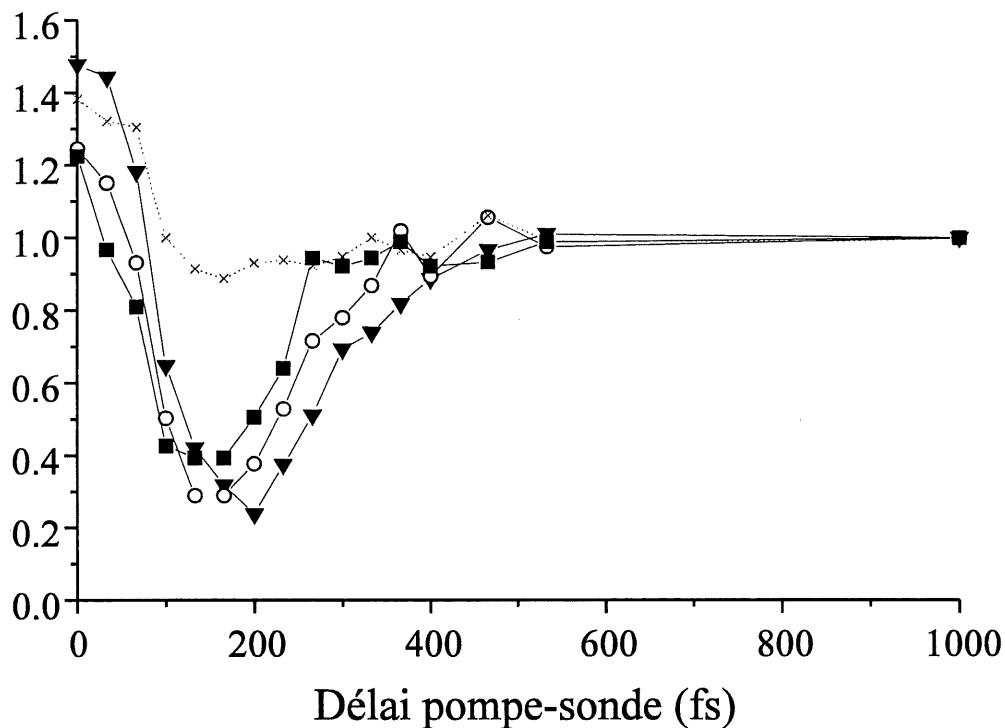


Figure 5. 14 : Amplitudes des signaux dûs à des composantes du paquet d'ondes ayant plusieurs vitesses de dissociation (ces signaux sont calibrés pour avoir la même valeur pour le délai de 1 ps). L'impulsion sonde est polarisée parallèlement à l'axe internucléaire. La courbe correspondant à la détection des fragments les plus rapides (carrés pleins) passe par un minimum avant la courbe correspondant aux fragments les plus lents (triangles pleins). La courbe représentant l'évolution de la population des fragments ayant une énergie de dissociation intermédiaire se situe entre les deux courbes précédentes. La courbe pointillée est le résultat moyen obtenu pour une impulsion sonde polarisée perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Lorsque la polarisation de l'impulsion sonde est perpendiculaire à l'axe internucléaire (Fig. 5. 11), l'amplitude du signal varie peu avec le délai. Dans ce cas, quelle que soit la distance internucléaire du paquet d'ondes étudié le taux d'ionisation est principalement constant. Avec une impulsion sonde ayant une intensité égale à 70 % de celle de

l'impulsion pompe, la déplétion maximale observée est inférieure à 10 % de la valeur asymptotique lorsque la polarisation de la sonde est perpendiculaire à l'axe internucléaire alors qu'elle est supérieure à 70 % pour une polarisation parallèle à cet axe. Dans les limites de notre résolution, la probabilité d'ionisation de l'ion moléculaire  $I^{2+}$ -I induite par un champ intense polarisé perpendiculairement à son axe internucléaire est principalement indépendant de la distance internucléaire.

#### Estimation de l'augmentation du taux d'ionisation.

Une comparaison directe de la déplétion du signal dû à l'ion moléculaire (2-0) autour de 166 fs (déplétion égale à 70 % de la population asymptotique) et du signal obtenu autour de 400 fs (déplétion de 15 %) permet d'obtenir une estimation du changement du taux d'ionisation entre les deux distances internucléaires correspondantes (estimées à 5.5 et 10.5 Å)<sup>1</sup>. En tenant compte de la saturation de la déplétion, le taux d'ionisation change d'un facteur 7.5 entre ces deux valeurs. L'incertitude sur notre mesure, estimée à 10 %, permet de comparer la différence entre le taux d'ionisation à la distance internucléaire critique et le taux d'ionisation des atomes séparés (délai infini). Le taux d'ionisation à la distance internucléaire critique est ~ 11 fois supérieur au taux d'ionisation obtenu pour des distances internucléaires infinies. Cette estimation est une sous-estimation car elle est limitée par l'incertitude de 10 % sur le signal mesuré et la déplétion à l'infini peut être beaucoup plus faible que cette incertitude.

---

<sup>1</sup> Pour le délai de 166 fs, la valeur de la distance internucléaire,  $R_c \sim 5.5$  Å est déterminée dans le paragraphe suivant. Pour le délai de 400 fs, la distance internucléaire est estimée en considérant que la dissociation a lieu entre 166 fs et 400 fs à la vitesse de dissociation asymptotique. Si la vitesse de dissociation est plus faible que la valeur asymptotique, l'écart entre les deux distances internucléaires est plus faible que l'écart estimé et la variation du taux d'ionisation avec la distance internucléaire est plus importante.



Une augmentation du taux d'ionisation d'un ordre de grandeur à la distance internucléaire critique est très faible par rapport aux prédictions théoriques des modèles à une dimension [117], mais correspond aux valeurs prédites par les modèles tridimensionnels [113].

Estimation de la distance internucléaire critique de l'ion  $I^{2+}$ -I.

La valeur de la distance internucléaire critique propre à l'ion  $I^{2+}$ -I peut être estimée grâce à l'énergie de la structure mobile<sup>1</sup> autour du délai de 166 fs. Cette énergie est  $E_T \sim 3.2$  eV et représente la somme de l'énergie Coulombienne acquise lors de l'ionisation et de l'énergie cinétique  $E_{dis}$ , des fragments au moment de l'ionisation:

$$E_T = \frac{14.4}{R_c} + E_{dis}$$

En considérant que les fragments ont déjà acquis leurs vitesses de dissociation asymptotiques à 166 fs ( $E_{dis} = 0.7$  eV), on obtient:

$$R_c \sim 5.8 \text{ \AA}$$

Si les fragments n'ont pas encore acquis toutes leurs énergies de dissociation, la distance internucléaire critique est plus faible<sup>2</sup>. Cette valeur est en accord avec une estimation grossière de l'évolution de la distance internucléaire en fonction du temps:

$$R(t) = R_0 + V_{dis}t$$

où  $R_0 = 2.66 \text{ \AA}$  est la distance internucléaire de départ et  $V_{dis} \sim 20.6 \text{ \AA / ps}$  est la vitesse de dissociation asymptotique moyenne. Pour  $t = 166$  fs cette formule donne  $R \sim 6.1 \text{ \AA}$ .

---

<sup>1</sup> Même si cette structure provient partiellement d'ions  $I^+$ -I, les vitesses de dissociation asymptotiques des ions  $I^{2+}$ -I et  $I^+$ -I sont les mêmes. Ces deux types d'ions devraient donc avoir des vitesses similaires autour de  $R_c$ .

<sup>2</sup> Dans le cas extrême où l'on considère que l'énergie cinétique initiale des fragments est nulle on obtient  $R_c = 4.5 \text{ \AA}$ .

Si l'on tient compte de l'incertitude sur nos mesures (4. 5, p. 124):

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta E}{E} \approx 10\%$$

l'estimation de 5.3 Å (5. 6) coïncide bien avec la valeur mesurée de 5.8 Å.

Les observations expérimentales présentées dans ce chapitre sont donc en accord avec l'existence d'une distance internucléaire où le taux d'ionisation en champ intense de l'ion moléculaire  $I^{2+}-I$  est augmenté. Toutefois certains des résultats peuvent être expliqués par d'autres mécanismes. Ces mécanismes sont considérés dans la partie suivante.

### 3. c/ Interprétations alternatives des observations expérimentales.

#### Alignement de l'ion moléculaire $I^{2+}-I^+$ .

La décroissance de l'amplitude de la structure mobile  $I^{2+}-I^+$  lorsque la distance internucléaire croît est interprétée dans le chapitre précédent par une réduction du taux d'ionisation pour les distances internucléaires supérieures à la distance internucléaire critique. Cette évolution pourrait aussi être expliquée par un effet d'alignement [97, 98] des ions  $I^{2+}-I^+$  suivant la polarisation de l'impulsion sonde. Cet effet d'alignement des ions moléculaires en champ laser intense a été prédit [127, 98] et est généralement considéré comme un phénomène très général dans les expériences d'ionisation de molécules en champ intense [97, 98]. Si les ions  $I^{2+}-I^+$  s'alignaient avec la polarisation de l'impulsion sonde, le signal dû à ces ions devrait décroître quand la distance internucléaire croît. En effet l'alignement de molécules dans les champs intenses provient de leur polarisabilité [98] qui décroît lorsque les molécules se dissocient (la polarisabilité atomique est plus faible que la polarisabilité moléculaire).

Afin de tester directement l'effet de l'alignement possible des ions moléculaires  $I^{2+}-I^+$  suivant la polarisation de la sonde, nous avons répété l'expérience avec une impulsion sonde polarisée à  $45^\circ$  de l'axe de la chambre à temps de vol (l'impulsion pompe est toujours polarisée le long de l'axe). Si les ions  $I^{2+}-I^+$  les plus polarisables s'alignaient avec l'axe du laser, le signal dû à ces ions devrait être faible pour des courtes distances internucléaires (où les ions sont polarisables) et important pour de longues distances internucléaires ( $R > 10 \text{ \AA}$ ) où la polarisabilité est plus faible (polarisabilité de deux atomes séparés). Le signal serait donc qualitativement différent du signal observé avec une sonde polarisée le long de l'axe de la chambre à temps de vol où l'on obtient un signal qui décroît de manière monotone avec le délai.

Dans cette expérience, l'intensité de l'impulsion sonde est supérieure à celle de l'impulsion pompe (le rapport est  $3 / 2$  et les intensités sont estimées à  $3.9 \times 10^{13}$  et  $5.6 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$ ) pour deux raisons:

- (1) Pour une valeur donnée du champ excitateur (pompe), la projection du champ électrique de l'impulsion sonde suivant l'axe de la chambre est conservée approximativement identique à la valeur utilisée précédemment. L'augmentation du taux d'ionisation dépendant principalement de la projection du champ électrique le long de l'axe internucléaire ne devrait pas être modifié si les ions moléculaires ne s'alignent pas le long du champ.
- (2) Si les ions moléculaires ont tendance à s'aligner avec le champ, l'effet d'alignement devrait être d'autant plus visible que l'impulsion sonde est intense.

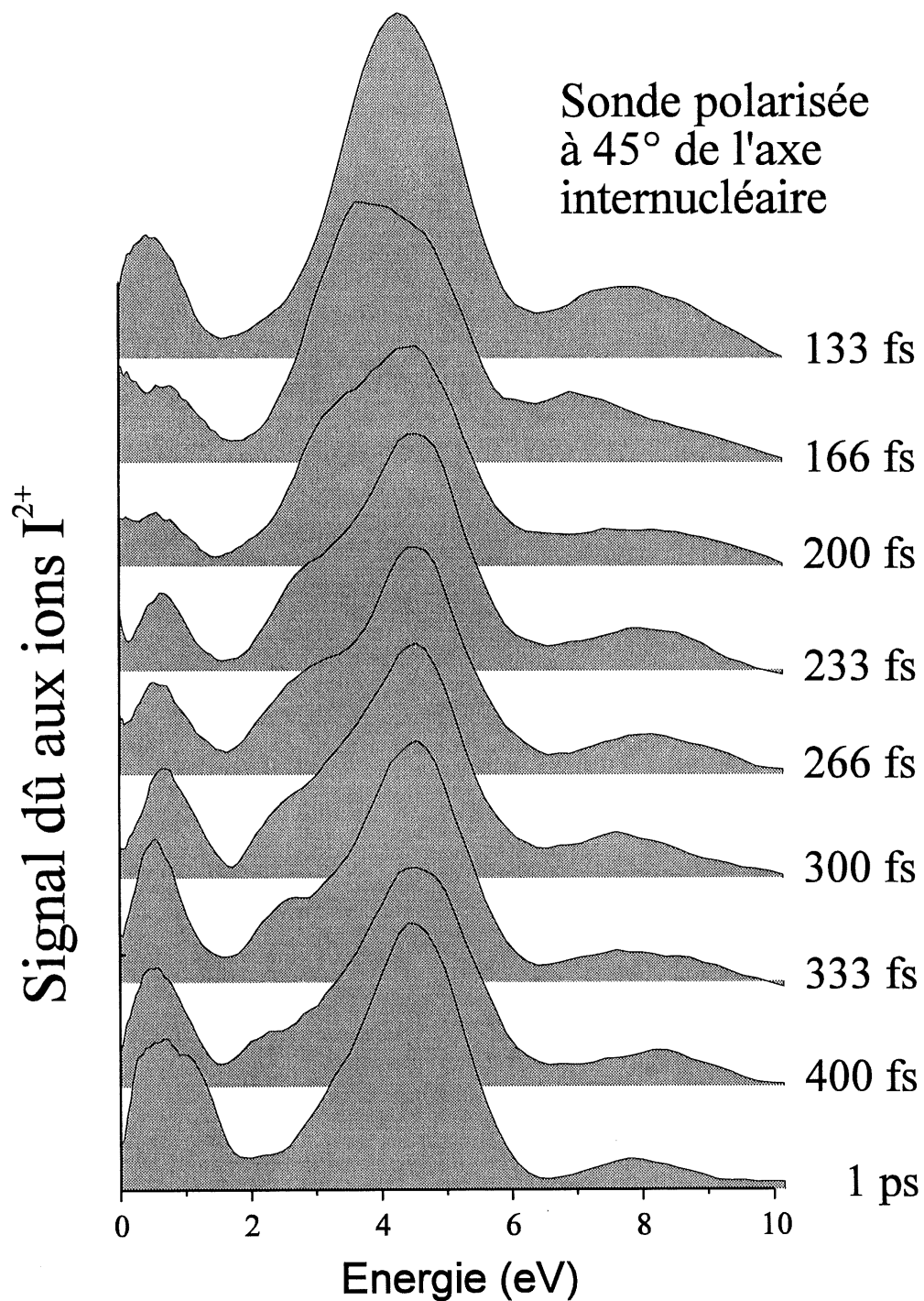


Figure 5. 15 : Spectre des ions  $I^{2+}$  obtenu avec une impulsion sonde polarisée à 45° de l'axe internucléaire. Si les ions  $I^{2+}$ - $I^+$  polarisables s'alignaient suivant la polarisation de

*la sonde, ils ne seraient pas détectés et le signal dû à ces ions devrait augmenter lorsque la polarisabilité décroît (lorsque la distance internucléaire s'accroît). Les spectres évoluent de la même manière que dans le cas précédent ce qui indique que l'effet d'alignement n'est pas important pour les délais considérés.*

Les résultats obtenus (Fig. 5. 15) sont très similaires aux résultats obtenus avec une impulsion sonde polarisée parallèlement à l'axe de la chambre à temps de vol (Fig. 5. 10). Pour les temps enregistrés, l'amplitude de la structure mobile décroît quand le délai croît (alors que l'efficacité de détection croît) alors qu'elle devrait croître si les ions moléculaires s'alignaient avec le champ. Dans ces spectres aucun effet d'alignement des ions  $I^{2+}-I^+$  le long de la polarisation de l'impulsion sonde n'est visible et la réorientation des ions moléculaires n'influe pas nos résultats<sup>1</sup>.

Même si une réorientation des ions moléculaires  $I^{2+}-I^+$  avait lieu, ces effets de réorientation ne peuvent pas expliquer la déplétion du canal (2-0). Cette déplétion peut par contre avoir une explication différente.

---

<sup>1</sup> Ce résultat montre uniquement que les ions  $I^{2+}-I$  ne sont pas réorientés par une impulsion de 80 fs et d'intensité maximale  $\sim 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Ce résultat ne remet pas en cause l'existence d'un possible alignement de molécules en champ intense pour des molécules plus légères, d'autres ions moléculaires, des champs plus intenses ou des impulsions plus longues. Toutefois, une partie des résultats sur lesquels repose la mise en évidence de l'alignement de molécules en champ laser intense peut être ré-interprétée différemment en considérant que le taux d'ionisation d'ions moléculaires en champ intense dépend de l'orientation de ces ions. De plus, le fait que les spectres obtenus avec des impulsions polarisées circulairement sont très similaires aux spectres obtenus avec des impulsions polarisées parallèlement à l'axe de la chambre à temps de vol semble indiquer que l'allure des spectres est imposée par la variation du taux d'ionisation avec l'orientation des molécules et non par un effet d'alignement.

### Déplétion du canal (2-0) par transfert de charge.

La déplétion du canal (2-0) pourrait être due à un couplage par transfert de charge [128] entre le canal (2-0) et le canal (1-1). Nous avons effectivement pu voir des structures mobiles dans le canal (1-1). Cependant ces structures peuvent aussi provenir de l'ionisation d'ions  $\Gamma^+-I$  présents en plus grand nombre que les ions  $I^{2+}-I$  puisque le volume périphérique où ils sont produits est beaucoup plus grand que le volume où les ions  $I^{2+}-I$  sont créés<sup>1</sup>. Pour s'affranchir totalement de cette possibilité, il serait très intéressant de pouvoir irradier toutes les molécules avec la même intensité maximale ce qui devrait permettre de créer préférentiellement une seule sorte d'ion moléculaire avec l'impulsion pompe puisque chacun des types d'ions semble être créé en champ intense à des intensités bien définies [125, 129].

Deux arguments vont à l'encontre de la possibilité de vider le canal (2-0) par transfert de charge vers le canal (1-1).

(1) L'amplitude de la déplétion du signal peut être de 70 % (Fig. 5. 14) alors qu'un couplage par transfert de charge devrait donner lieu à un équilibre et dépeupler au maximum le canal (2-0) de 50 % de sa population initiale si le canal (1-1) est initialement dépeuplé. Le canal (1-1) étant initialement peuplé, ce transfert de charge ne pourrait induire qu'une déplétion inférieure à 50 %.

(2) Si l'état (2-0) était fortement couplé à l'état (1-1) par l'impulsion sonde autour d'une certaine distance, nous devrions observer une augmentation du nombre d'ions  $I^{2+}-I$  lorsque les ions moléculaires  $\Gamma^+-I^+$  passent par cette distance. Cette augmentation devrait être visible puisque le nombre d'ion  $\Gamma^+-I^+$  est beaucoup plus

---

<sup>1</sup> Une estimation des volumes où les différents fragments sont créés peut être obtenue grâce à une règle citée dans la référence [97]: le volume focal d'un faisceau Gaussien où l'intensité est dix fois inférieure à l'intensité maximale est environ 300 fois supérieur au volume où l'intensité est maximale. Il y a approximativement un facteur 6 entre l'intensité nécessaire pour créer  $\Gamma^+-I$  et celle nécessaire pour  $I^{2+}-I$ .

grand que le nombre d'ions  $I^{2+}$ -I et que ces deux types d'ions sont créés dans des volumes où les intensités sont similaires. Nous n'observons pas d'augmentation du nombre des ions  $I^{2+}$ -I.

Ce couplage peut donc expliquer partiellement la déplétion observée mais n'est pas suffisant pour l'expliquer totalement.

Là encore, même si ce couplage avait lieu, il ne pourrait pas expliquer la diminution de l'amplitude de la structure mobile (2-1) lorsque la distance internucléaire croît; diminution qui ne peut être expliquée que par une diminution du taux d'ionisation de l'ion moléculaire de départ lorsque sa distance internucléaire croît au-delà d'une distance internucléaire critique.

#### 4/ Conclusion.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre sont donc en accord avec les théories qui prévoient une augmentation du taux d'ionisation d'ions moléculaires en champ laser intense autour d'une distance internucléaire critique,  $R_c$ . Ces résultats ont été obtenus pour un ion moléculaire particulier, l'ion  $I^{2+}$ -I. Pour cet ion, le taux d'ionisation peut être augmenté d'un facteur dix autour de la distance internucléaire critique,  $R_c \sim 6 \text{ \AA}$  par rapport à son taux d'ionisation lorsqu'il est totalement dissocié. Cette augmentation n'a lieu que lorsque le laser intense a une composante non-nulle le long de l'axe de la molécule. Dans le cas contraire où la polarisation du laser est perpendiculaire à l'axe internucléaire, le taux d'ionisation est essentiellement indépendant de la distance internucléaire.

Au-delà de ces résultats, cette expérience montre aussi qu'il est possible de créer des paquets d'ondes par des transitions très multiphotoniques (dans notre cas, l'énergie nécessaire à la transition est équivalente à l'énergie d'environ 15 photons). Cette technique de pompage par transition multiphotonique est intéressante pour la création de paquet d'ondes dans des états ioniques et permet, par exemple, de peupler des états métastables difficiles à peupler comme l'état lié de l'ion  $I_2^{3+}$ . De plus cette technique de pompage est très efficace et la proportion de molécules non excitées est faible. L'inconvénient principal de cette technique est qu'elle est très peu sélective et peut peupler simultanément plusieurs états excités, ce qui complique l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans notre expérience, l'interprétation des résultats est d'autant plus complexe que le signal détecté correspond à un signal moyenné sur un volume où l'intensité varie d'une valeur maximale à zéro. Cette variation d'intensité dans le volume étudié conduit à créer des ions aussi différents que  $I_2^+$  et  $I_2^{5+}$ . Confiner le volume étudié à un volume où l'intensité est uniforme devrait permettre de contrôler l'étape d'excitation et ainsi de faciliter l'interprétation des résultats.

L'augmentation de la probabilité d'ionisation autour de la distance internucléaire critique est due au champ électrique local créé par les ions voisins. Le champ local ressenti par un atome peut être contrôlé en le plaçant initialement seul, dans une molécule ou dans des agrégats. Ces conditions initiales qui peuvent être contrôlées déterminent et modifient significativement les états de charge accessibles [130]. Contrôler l'environnement des atomes offre aussi des possibilités nouvelles pour contrôler la densité des plasmas. Par exemple, des molécules placées dans la figure d'interférence d'un laser de fréquence adéquate pour les photodissocier ne se dissocient que dans les régions d'interférences constructives. Cela permet de créer des couches successives d'atomes et de molécules. En irradiant ces couches avec une impulsion intense, il est possible d'obtenir un plasma dont la densité varie comme la figure d'interférence initiale et qui peut ensuite supporter de fortes intensités.



## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

Dans cette thèse j'ai présenté nos résultats concernant deux facettes de l'ionisation en champ intense ultracourt :

- (1) Ionisation d'atomes en champ intense et génération d'harmoniques lointains.
- (2) Ionisation de molécules en champ intense et imagerie de paquet d'ondes.

Les premiers résultats concernent les possibilités de générer des impulsions sub-femtosecondes grâce aux harmoniques lointains émis dans les gaz atomiques quand un faisceau intense s'y propage. Contrôler l'impulsion intense fondamentale permet de confiner temporellement l'émission d'harmoniques à des durées très courtes. En contrôlant le temps de montée de l'impulsion fondamentale, il est possible d'obtenir des impulsions harmoniques lointaines dont la durée est de quelques périodes optiques du fondamental. En contrôlant la polarisation du fondamental, il est possible de réduire la durée de ces impulsions à moins d'une femtoseconde.

La mesure de ces impulsions est considérée dans le chapitre III où deux nouvelles méthodes de mesures sont présentées. L'une repose directement sur des propriétés de la génération d'harmoniques lointains et peut servir à mesurer des impulsions harmoniques lointaines émises par un fondamental linéairement polarisé. La seconde méthode est

l'analogie optique de la caméra à balayage de fente et permet de mesurer des impulsions lumineuses XUV émises par d'autres techniques que la génération d'harmoniques lointains. Cette méthode a une résolution sub-femtoseconde.

La partie expérimentale de cette thèse concerne l'ionisation de molécules en champ intense. Dans cette partie, l'ionisation de molécules en champ intense est premièrement utilisée pour faire l'image d'un paquet d'ondes lors de la dissociation de la molécule d'iode. Cette technique d'imagerie repose sur la méthode d'explosion Coulombienne. L'utilisation de champs intenses ultracourts pour déclencher l'ionisation nous a permis d'ajouter une résolution temporelle à cette méthode d'imagerie.

Dans le chapitre V, nous avons utilisé cette technique d'imagerie résolue dans le temps pour étudier l'ionisation d'ions moléculaires en champ intense. Cette étude nous a permis de montrer que l'ion  $I_2^{2+}$ , qui se dissocie en  $I^{2+}$  et  $I$ , a un taux d'ionisation maximum lorsque sa distance internucléaire est proche d'une distance internucléaire critique et que la polarisation du laser utilisé a une composante non nulle le long de l'axe internucléaire. Si le laser intense est polarisé perpendiculairement à cet axe internucléaire, le taux d'ionisation est quasi-indépendant de la distance internucléaire. Cet effet d'augmentation du taux d'ionisation autour de la distance internucléaire, démontré pour un ion particulier, est supposé être très général et offre des nouvelles possibilités pour le contrôle de l'ionisation en champ intense.

Une avenue future pour l'imagerie résolue dans le temps par explosion Coulombienne est l'étude de molécules plus complexes. L'imagerie de molécules polyatomiques va poser de nouveaux problèmes, mais les systèmes de détection avec résolution temporelle et spatiale combinés avec les impulsions intenses de durées inférieures à 10 fs qui existent aujourd'hui devraient permettre d'obtenir des informations sur la géométrie de ces molécules. Des travaux dans ce sens sont en cours dans le laboratoire.

Dans les parties concernant la génération d'harmoniques lointains l'énergie des photoélectrons joue un rôle primordial. Les photoélectrons sont complètement ignorés dans la partie concernant l'ionisation de molécules en champ intense. Comme dans le cas de l'ionisation atomique en champ intense, ces électrons peuvent être très énergétiques. L'étude et l'utilisation de ces électrons devraient permettre d'observer de nouveaux phénomènes intéressants, d'autant plus que les molécules ont des degrés de liberté supplémentaires par rapport aux atomes. Ainsi, il est possible de contrôler la distance internucléaire et la nature des atomes mis en présence. Ce contrôle permet, par exemple, d'utiliser un atome comme source d'électron et d'utiliser l'autre atome pour interagir avec l'électron. Cela devrait permettre d'augmenter la fréquence de coupure des harmoniques lointains de  $h\nu_c = I_p + 3.2 U_p$  que l'on obtient pour les atomes à plus de  $I_p + 10 U_p$  [131]. Cela devrait aussi permettre d'exciter par collision l'un des noyaux. Cette possibilité d'excitation n'a pas encore été considérée théoriquement mais semble intéressante pour la réalisation de laser X pompés par collision.

Références bibliographiques:

- [1] "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation", R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, Opt. lett. **12** (7), 483 (1987).
- [2] Des impulsions intenses d'une durée de 4.5 fs viennent tout récemment d'être obtenues dans le laboratoire de F. Krausz, Vienne (communication personnelle de T. Brabec).
- [3] "Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical reaction", A. Mokhtari, P. Cong, J. L. Herek and A. H. Zewail, NATURE **348**, 225 (1990).
- [4] "The principle of non-linear optics", Y. R. Shen, John Wiley and sons, 1984.
- [5] "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking", R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank, Appl. Phys. Lett **38** (9), 671 (1981).
- [6] Pour tout ce qui concerne les lasers femtosecondes et les chaînes amplificatrices, la thèse de doctorat de Catherine Le Blanc est une source d'information exceptionnelle: "Principes et réalisation d'une source laser térawatt basée sur le saphir dopé au titane. Caractérisation des impulsions produites et démonstration du régime d'intensité au niveau de  $10^{18} \text{ W / cm}^2$ ",

Catherine Le Blanc, Thèse de doctorat de l'école polytechnique, Palaiseau, juin 1993.

- [7] "Pulse evolution in a broad-bandwidth Ti:sapphire laser", Jianping Zhou, Greg Taft, Chung-Po Huang, Margaret M. Murnane, and Henry C. Kapteyn, Ivan P. Christov, Opt. Lett. **19** (15), 1149 (1994).
- [8] "Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser" , A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz, R. Szipocs, Opt. Lett **20** (6), 602 (1995).
- [9] "Terrawatt to Petawatt Subpicosecond lasers", Michael D. Perry and Gerard Mourou, Science **264**, 917 (1994).
- [10] Ces sources deviennent très utilisées: voir par exemple le recueil de la conférence: "Ultrafast phenomena X", San diego, mai 1996.
- [11] "Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 Mhz repetition rate", A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, and A. Migus, Appl. Phys. Lett. **67** (20), 2907 (1995).
- [12] "High-Order Harmonic Generation Using Intense Femtosecond Pulses", J. J. Macklin, D. J. Kmetec, and C. L. Gordon III, Phys. Rev. Lett. **70** (6), 766 (1993).
- [13] "High-Order Harmonic Generation in Rare Gases with a 1-ps 1053-nm Laser", Anne L'Huillier and Ph. Balcou, Phys. Rev. Lett **70** (6), 774 (1993).

- [14] "High-Order Harmonic Generation in Rare Gases", Anne L'Huilleir, Louis-André Lompré, Gérard Mainfray and Claude Manus, dans "Atoms in Intense Laser Fields", édité par Mihai Gravila, Academic Press, 139 (1992).
- [15] "Energy yield and conversion-efficiency measurements of high-order harmonic radiation", T. Ditmire, J. K. Crane, H. Nguyen, L. B. DaSilva, and M. D. Perry, Phys. Rev. A **51** (2), R902 (1995).
- [16] "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave", L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965)
- [17] "Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field", M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov, Sov. Phys. JETP **64**, 1191 (1986).
- [18] "Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression", S. Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, and S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B **8** (4), 858 (1991)
- [19] "Multiply charged ions produced in noble gases by a 1 ps laser pulse at  $\lambda = 1053$  nm", T. Auguste, P. Monot, L. A. Lompré, G. Mainfray and C. Manus, J. Phys. B **25**, 4181 (1992).
- [20] "Multiphoton processes in atoms", N. B. Delone, V. P. Krainov, Springer-verlag, 1994.

- [21] "Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization", P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett **71**, 1994 (1993).
- [22] "Above Threshold ionization in the long-wavelength limit", P. B. Corkum, N. H. Burnett, and F. Brunel, Phys. Rev. Lett. **62** (11), 1259 (1989).
- [23] "Introduction to the high intensity physics of atoms and free electrons", P. H. Bucksbaum, p 381 in "Atoms in strong fields", Plenum Press, New York 1990, Edited by C. A. Nicolaides *et al.*
- [24] "Phase sensitive above-threshold-ionization of Rydberg atoms at 8 Ghz", D. A. Tate, D. G. Papaioannou, and T. F. Gallagher, Phys. Rev. A **42** (9), 5703 (1990).
- [25] "Above-threshold ionization at 8 Ghz", T. F. Gallagher and T. J. Scholz, Phys. Rev. A. **40** (5), 2762 (1989).
- [26] "Investigations of above threshold ionization using subpicosecond laser pulses", R. R. Freeman and P. H. Bucksbaum, J. Phys. **B 24**, 325 (1991).
- [27] "Above Threshold Ionization Beyond the High Harmonic Cutoff", K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander, Phys. Rev. Lett **70**, 1599 (1993).
- [28] "Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation", Maciej Lewenstein, Pascal Salières, and Anne L'Huillier, Phys. Rev. A **52** (6), 4747 (1995).

- [29] "Spectral and temporal structure in high harmonic emission from ionizing atomic gases", "C. Kan, C. E. Capjack, and R. Rankin, N. H. Burnett, Phys. Rev. A **52**, R4336 (1995).
- [30] "Harmonic generation by the  $\text{H}_2^+$  molecular ion in intense laser fields", T. Zuo, S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk, Phys. Rev. A **48** (5), 3837 (1993).
- [31] "Influence of atomic density in high-order harmonic generation", C. Altucci, T. Starczewski, E. Mevel and C.-G. Wahlström, B. Carré and A. L'Huillier, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 148 (1996).
- [32] "light at the end of the tunnel: two- and three-step models in intense field laser-atom physics", W. Becker, A. Lohr and M. Kleber, Quantum Semiclass. Opt. **7**, 423 (1995).
- [33] "Higher-harmonic production in a model atom with short-range potential", W. Becker, S. Long, and J. K. McIver, Phys. Rev. A **41** (7), 4112 (1990).
- [34] "Modeling harmonic generation by a zero-range potential", W. Becker, S. Long, and J. K. McIver, Phys. Rev. A **50** (2), 1540 (1994).
- [35] "Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields", M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L'Huillier, and P. B. Corkum, Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).



- [36] "High-order harmonic generation cutoff", Anne L'Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, and Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, J. Larsson and C. G. Wahlström, *Phys. Rev. A* **48**, R3433 (1993).
- [37] "Calculations of high-order harmonic-generation processes in xenon at 1064 nm", Anne L'Huillier and Philippe Balcou, Sebastien Candel, Kenneth J. Schafer and Kenneth C. Kulander, *Phys. Rev. A* **46**, 2778 (1992).
- [38] "Time-dependent studies of multiphoton processes", Kenneth C. Kulander, Kenneth J. Schaffer, and Jeffrey L. Krause, dans "Atoms in Intense Laser Fields", édité par Mihai Gravila, Academic Press, 1992.
- [39] "Coherence control of high-order Harmonics", Pascal Salières, Anne l'Huillier, and Maciej Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **74** (19), 3776 (1995).
- [40] "Subfemtosecond pulses", P. B. Corkum, N. H. Burnett, and M. Y. Ivanov, *Opt. Lett.* **19**, 1870 (1994).
- [41] "Route to control of intense-field atomic polarizability", M. Ivanov and P. B. Corkum, T. Zuo and A. Bandrauk, *Phys. Rev. Lett.* **74** (15), 2933 (1995).
- [42] "Influence of ellipticity on harmonic generation", K. S. Budil, P. Salières and Anne L'Huillier, T. Ditmire and M. D. Perry, *Phys. Rev. A* **48** (5), R3437 (1993).
- [43] "High-harmonic generation and correlated two-electron multiphoton ionization with elliptically polarized light", P. Dietrich, N. H. Burnett, M. Ivanov and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **50** (5), R3585 (1994).

- [44] "Ellipticity and polarization effects in harmonic generation in ionizing neon", N. H. Burnett, C. Kan, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **51** (5), R3418 (1995).
- [45] "Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field", Philippe Antoine, Anne L'Huillier, Maciej Lewenstein, Pascal Salières, and Bertrand Carré, *Phys. Rev. A* **53** (3), 1725 (1996).
- [46] "Model calculation of polarization-dependent two color high-harmonic generation", S. Long, W. Becker, and J. K. McIver, *Phys. Rev. A* **52** (3), 2262 (1995).
- [47] "Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics", Philippe Antoine, Anne L'Huillier, and Maciej Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **77** (7), 1234 (1996).
- [48] "The effect of optically active devices on the polarisation properties of ultrashort pulses", A. J. Duncan, A. Finch and W. Sibbett, *J. Phys. B.* **23**, 611 (1990).
- [49] "Subfemtosecond pulses in the multicascade stimulated Raman scattering", A E Kaplan, P. L. Shkolnikov, *Jour. Opt. Soc. Am. B* **13** (2), 347 (1996).  
 "Breaking the femtosecond barrier : a method for generating attosecond pulses of electrons and photons", S. D. Vartak, N. M. Lawandy, *Opt. Comm.* **120**, 184 (1995).  
 "Methods to generate femto- and attosecond electron and X-ray pulses", Paul L Csonka, Norbert Kroo, *Nucl. Inst. and Method in Phys. Res. A* **376**, 283 (1996).

“Relativistic pulse compression”, H. C Kapteyn and M. Murnane, Journ. Opt. Soc. Am. B **8** (8), 1657 (1991).

“Generation of tunable radiation using an underdense ionization front”, W. B. Mori, Phys. Rev. A **44** (8), 5118 (1991).

[50] “CW Autocorrelation measurement of picosecond laser pulses”, Kenneth L. Sala, Geraldine A. Kenney-Wallace, and Gregory E. Hall, IEEE J. Quantum Electron. QE-**16** (9), 990 (1980).

[51] “Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating”, Daniel J. Kane, and Rick Trebino, IEEE J Quantum Electron. **29** (2), 571 (1993).

[52] “A simple method for the determination of the intensity and phase of ultrashort optical pulses”, B. S. Prade, J. M. Schins, E. T. J. Nibbering, M. A. Franco, A. Mysyrowicz, Opt. Comm. **113**, 79 (1994).

[53] “Soft-x-ray-induced secondary electron emission from semiconductors and insulator: Models and measurement”, Burton L. Henke, John Liesegang, and Steven D. Smith, Phys. Rev. B **19**, 3004 (1979).

[54] “Ultrafast X-ray streak camera for use in ultrashort laser produced plasma research”, Ronnie Shepherd, Rex Booth, Dwight Price, Mark Bowers, Don Swan, Jim Bonlie, Bruce Young, Jimm Dunn, Bill White, and Richard Stewart, Rev. Sci. Instr. **66**, 719 (1995).

- [55] "Demonstration of a subpicosecond x-ray streak camera", Z. Chang, A. Rundquist, J. Zhou, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, X. Liu, B. Shan, J. Liu, L. Niu, M. Gong, and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1), 133 (1996).
- [56] "Signal averaging X-ray streak camera with picosecond jitter", A. Maksimchuk, M. Kim, J. Workam, G. Korn, J. Squier, D. Du, D. Umstadter, and G. Mourou, M. Bouvier, *Rev. Sci. Instr.* **67**, 697 (1996).
- [57] "X-ray streak camera with 2 ps response", M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and R. W. Falcone, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1948 (1990); "Experimental demonstration of subpicosecond X-ray Streak Camera", Z. Chang, A. Rundquist, J. Zhou, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, X. Liu, B. Shan, J. Liu, *Proceeding on Ultrafast Phenomena*, San Diego U. S. A., mai 1996.
- [58] "Two- and three-photon ionization in the noble gases", E. J. McGuire, *Phys. Rev. A* **24** (2), 835 (1981).
- [59] "Cross-correlation measurement of femtosecond extreme-ultraviolet high order harmonics", J. M. Schins, P. Berger, and P. Agostini, R. C. Constantinescu and H. G. Muller, A. Boudhal, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 197 (1994).
- [60] "Observation of Laser Assisted Photoelectric Effect and Femtosecond High Order Harmonic Radiation", T. E. Glover, R. W. Schoenlein, A. H. Chin, and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2468 (1996).
- [61] "The supercontinuum laser source", Springer-Verlag, Robert R. Alfano editor (1989).

- [62] Voir, par exemple, "Parametric oscillation and mixing", R. L. Byer and T. L. Herbst, p 81, *Nonlinear Infrared Generation*, édité par Y. R. Shen, Springer Verlag, 1977.
  
- [63] "Regenerative pulse shaping: a new technique for ultrabroad band amplification", J. A. Squier, T. Guo, C. Le Blanc, G. Korn, C. Rose-Petruck, F. Raski, V. V. Yakovlev, K. Yamakawa, C. P. J. Barty, *Proceedings of the "ultrafast phenomena conference"*, may 1996, San Diego (California), p. 52.
  
- [64] "Complete temporal characterization of the polarisation state of weak ultrashort signals", W. J. Walecki, Arthur Smirl, David Fittinghoff, Rick Trebino, *Post deadline paper of the Ultrafast phenomena conference*, mai 1996, San Diego (californie), p. 3.
  
- [65] "Energy and angular electron spectra for the tunnel ionization of atoms by strong low-frequency radiation", N. B. Delone and V. P. Krainov, *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (6), 1207 (1991).
  
- [66] "Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy", Joseph Berkowitz, Academic Press, New York 1979.
  
- [67] "High-order harmonics: a coherent source in the XUV range", A. L'huillier, T. Auguste, Ph. Balcou, B. Carré, P. Monot, P. Salières, C. Altucci, M. B. Gaarde, J. Larson, E. Mevel, T. Starczeewski, S. Svanberg, C. G. Wahlström, R. Zerne, K. S. Budil, T. Ditmire, M. D. Perry, *Journal of nonlinear optical Physics and Materials* **4** (3), 647 (1995).

- [68] "Hollow Metallic and dielectric wave-guides for long distance optical transmission and lasers", E. A. J. Marcatili and R. A. Schmeltzer, The Bell system technical journal, page 1783 (july 1964).
- [69] "Generation of high energy 10 fs pulse by a new pulse compression technique", M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto, Appl. Phys. Lett **68** (20), 2793 (1996).
- [70] "Wave Packet Structure and Dynamics Measured by Coulomb Explosion", H. Stapelfeldt, E. Constant, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **74** (19), 3780 (1995).
- [71] "Molecular spectra and molecular structure, IV Constant of Diatomic molecules", K. P. Huber and G. Herzberg, Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [72] "Reference data on atoms, molecules, and ions", A. A. Radzig, B. M. Smirnov, Springer-Verlag, 1985.
- [73] "Optical control of molecular dynamics: molecular cannons, reflectrons and wavepacket focusers", Jeffrey L. Krause, Robert M. Whitnell, Kent R. Wilson, Yijing Yan, Shaul Mukamel, J. Chem. Phys. **99** (9), 6562 (1993).
- [74] "Resolution of the visible-infrared absorption spectrum of  $I_2$  into three contributing transitions", Joel Tellinghuissen, J. Chem. Phys. **58** (7), 2821 (1973).

- [75] “Mécanique quantique”, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalœ, Hermann collection enseignement des sciences, p 492 (1986).
- [76] voir par exemple: “The Franck-Condon principle in bound free transitions”, Joel Tellinghuisen, in “Photodissociation and Photoionization”, edited by K. P. Lawley, p 299 (1985).
- [77] “Femtosecond Real-Time probing of reactions. 12. Vectorial dynamics of Transition States”, T. Baumert, S. Pedersen, and A. H. Zewail, J. Phys. Chem. **97**, 12447 (1993); “Femtosecond Real-Time probing of reactions. 13. Multiphoton dynamics of IHgI”, S. Pedersen, T. Baumert and A. H. Zewail, J. Phys. Chem. **97**, 12460 (1993).
- [78] “Femtochemistry. Ultrafast dynamics of the chemical bond”, Ahmed H. Zewail, World scientific series (1994).
- [79] “Quantum control of wave packet evolution with tailored femtosecond pulses”, Bern Kohler, Vladislav V. Yakovlev, Jianwei Che, Jeffrey L. Krause, Michael Messina, and Kent R. Wilson, Nikolaus Schwentner, Robert M. Whittell, YiJing Yan, Phys. Rev. Lett. **74** (17), 3360 (1995).
- [80] “Femtosecond time resolved zero kinetic energy photoelectron and photoionization spectroscopy studies of I<sub>2</sub> wavepackets dynamics”, Ingo Fisher, Marc J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, Albert Stolow, Chem. Phys. **207**, 331 (1996).
- [81] “Experimental Determination of the Dynamics of a Molecular Nuclear Wavepacket via the Spectra of Spontaneous Emission”, T. J. Dunn, John N.

- Sweetser, and Ian. A. Walmsley, Czeslaw Radzewicz, Phys. Rev. Lett. **70** (22), 3388 (1993); "Time resolved luminescence from coherently excited molecules as a probe of molecular wave-packet dynamics", P. Kowalczyk, C. Radzewicz, J. Mostowski, and I. A. Walmsley, Phys. Rev. A **42**, 5622 (1990).
- [82] "Femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy: Mapping of vibrational wave packet motion", A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried, and T. Baumert, Phys. rev. A **54** (6), R4605 (1996).
- [83] "Transient X-ray scattering calculated from molecular dynamics" J.P. Bergsma, M. H. Coladonato, P. M. Edelsten, J. D. Kahn, and K. R. Wilson, D. R. Fredkin, J. Chem. Phys. **84**, 6151 (1986).
- [84] "Ultrafast electron diffraction. 4. Molecular structures and coherent dynamics", J. C. Williamson and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **98**, 2766 (1994).
- [85] "Direct determination of the stereochemical structure of  $\text{CH}_4^+$ ", Z. Vager, E. P. Kanter, G. Booth, P. J. Cooney, A. Faibis, W. Koenig, B. J. Zabransky, and D. Zajfman, Phys. Rev. Lett. **57**, 2793 (1986).
- [86] "Structure of  $\text{C}_3$  as measured by the Coulomb explosion technique", I. Plessner and Z. Vager, and R. Naaman, Phys. Rev. Lett **56** (15), 1559 (1986).
- [87] "Multiphoton ionization of inertially confined molecular ions", Peter Dietrich, Donna T. Strickland and Paul B. Corkum, J. Phys. B **26**, 2323 (1993).



- [88] "The multielectron dissociative ionization of molecular iodine in intense laser fields", P. A. Haterly, M. Stankiewicz, K. Codling, L. J. Frasinski and G. M. Cross, J. Phys. B **27**, 2993 (1994).
  
- [89] Voir, par exemple, "Physique statistique", B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, p 352, Hermann.
  
- [90] "Subfemtosecond Processes in Intense Laser Fields", Paul B. Corkum, Misha Yu Ivanov, and James Wright, soumis pour publication dans "annual review of physical chemistry", janvier 1997.
  
- [91] "Role of non-Coulombic Potential Curves in Intense -Field Dissociative Ionization of Diatomic Molecules", W. T. Hill, III, J. Zhu, D. L. Hatten, Y. Cui, J. Goldhar, and S. Yang, Phys. Rev. Lett. **69** (18), 2646 (1992).  
 "Dissociation of highly charged  $N_2^{q+}$  ( $q \geq 2$ ) ions via non Coulombic potential energy curves", C. P. Safvan and D. Mathur, J. Phys. B **27**, 4073 (1994).
  
- [92] "Space-charge influence on the spectra of the ions and electrons formed by laser gas ionization", M. V. Ammosov, F. A. Il'kov, M. G. Malakhov, and Ch. K. Mukhtarov, J. Opt. Soc. Am. B **6** (11), 1961 (1989).
  
- [93] "Iodine revisited", Robert S. Mulliken, J. Chem. Phys. **55** (1), 288 (1971).
  
- [94] Cette technique à été mise au point par C. V. Shank *et al* en 1981.  
 "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking", R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank, Appl. Phys. Lett **38** (9), 671 (1981).

- [95] Pour plus d'information voir, par exemple, "Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain" Janis A. Valdmantis, and R. L. Fork, IEEE Jour. Quant. Elec. QE-22 (1), 112 (1986). "Pulses in the femtosecond range from a CW dye ring laser in the colliding pulse mode-locking (CPM) regime with down chirp", W. Dietel, E. Dopel, D. Kühlke and B. Wilhelmi, Opt. Comm. 43 (6), 433 (1982).
- [96] "Amplification of 70 fs in a high repetition rate XeCl pumped dye laser amplifier", C. Rolland and P. B. Corkum, Opt. Comm. 59, 64 (1986).
- [97] "Laser induced molecular alignment probed by a double pulse experiment", D. Normand, L. A. Lompré and C. Cornaggia, J. Phys. B 25, L497 (1992).
- [98] "Molecular reorientation during dissociative multiphoton ionization", Peter Dietrich, Donna T. Strickland, Michel Laberge, and Paul B. Corkum, Phys. Rev. A 47, 2305 (1993).
- [99] "Supercontinuum generation in gases", P. B. Corkum and Claude Rolland, and T. Srinivasan-Rao, Phys. Rev. Lett. 57 (18), 2268 (1986).
- [100] "Resistance of short pulses to self focussing", D. Strickland and P. B. Corkum, J. Opt. Soc. Am. B 11 (3), 492 (1994).
- [101] "Reinterpretation of I<sub>2</sub> main visible continuum", R. J. Oldman, R. K. Sander, and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. 54, 4127 (1971).

- [102] "Vibrational and rotational relaxation of Iodine in seeded supersonic beams", G. M. McClelland, K. L. Saenger, J. J. Valentini, and D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **83**, 947 (1979).
- [103] "Atomic and molecular beam methods", Vol. I, Chapitre 2, édité par Giacinto Scoles, Oxford university press, 1988.
- [104] "Molecular ion geometries from inversion of Coulomb explosion imaging data", K. Kwon and Albert Moscowitz, Phys. Rev. Lett **77** (7), 1238 (1996).
- [105] "Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms", Marc M. Wefers and Keith A. Nelson, opt. lett. **20** (9), 1047 (1996).
- [106] "Molecules in Laser Fields" , édité par A. D. Bandrauk, Marcel Dekker inc, 1994.
- [107] "Dissociative ionization of small molecules in intense laser fields", K. Codling and L. J. Frasinski, J. Phys. B **26**, 783 (1993).
- [108] "Laser induced trapping of chlorine molecules with pico- and femtosecond pulses", M. Schmidt, D. Normand, and C. Cornaggia, Phys. Rev. A **50** (6), 5037 (1994).
- [109] "Strong laser field interaction with diatomic molecules: from the ultra-short to long-pulse regime", M. Schmidt, P. D'oliveira, P. Meynardier, D. Normand and C. Cornaggia, J. nonlin. Opt. Phys. and Mat. **4** (4), 817 (1995).

- [110] “Multiple ionization of atomic and molecular iodine in strong laser fields”, D. Normand and M. Schmidt, *Phys. Rev. A* **53**, R1953 (1996).
- [111] “Multielectron dissociative ionization of molecules by intense laser radiation”, Mirosław Brewczyk, Kazimierz Rzażewski, Charles W. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **78** (2), 191 (1997).
- [112] “On the field ionization of diatomic molecules by intense laser fields”, K. Codling, L. J. Frasinski and P. A. Hatherly, *J. Phys. B* **22**, L321 (1989).
- [113] “Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers”, T. Zuo and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52** (4), R2511 (1995).
- [114] “Dissociation, ionization, and Coulomb explosion of  $H_2^+$  in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation”, S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52** (4), 2977 (1995).
- [115] “Two-step Coulomb explosions of diatoms in intense laser fields”, S. Chelkowski and A. D. Bandrauk, *J. Phys. B* **28**, L723 (1995).
- [116] “Dissociative ionization of molecules in intense laser fields: a method of predicting ion kinetic energies and appearance intensities”, J. H. Posthumus, L. J. Frasinski, A. J. Giles, K. Codling, *J. Phys. B* **28**, L349 (1995).
- [117] “Role of electron localisation in intense-field molecular ionization”, Tamar Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **75** (15), 2819 (1995).

- [118] “Explosive ionization of molecules in intense laser fields”, M. Ivanov, T. Seideman, and P. B. Corkum, F. Ilkov, P. Dietrich, *Phys. Rev. A* **54** (2), 1541 (1996).
- [119] “The use of intense-field ionization in time resolved measurement”, Tamar Seideman, M. Yu. Ivanov, P. B. Corkum, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 181 (1996).
- [120] Tamar seidemann, communication personnelle.
- [121] “Observation of enhanced ionization of molecular ions in intense laser fields”, E. Constant, H. Stapelfeldt, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **76** (22), 4140 (1996).
- [122] “The dissociation dynamics of diatomic molecules in intense laser fields”, J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson, W. Shaikh, A. J. Langley, L. J. Frasinski, and K. Codling, *J. Phys. B* **29**, L525 (1996).
- [123] “Atoms in Intense Laser Fields”, édité par Mihai Gravila, Academic Press, 1992.
- [124] “Enhanced ionization of diatomic molecules in strong laser fields: A classical model”, D. M. Villeneuve, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **54** (1), 736 (1996).
- [125] “Optical studies of inertially confined molecular iodine ions”, D. T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **68** (18), 2755 (1992).

- [126] "Molecular ions in intense laser fields", Peter Dietrich and P. B. Corkum, Donna Strickland, Michel Laberge, p 181 dans "Molecules in Laser Fields", édité par A. D. Bandrauk, Marcel Dekker inc, 1994.
- [127] "Molecular stabilisation and angular distribution in photodissociation of  $H_2^+$  in intense laser fields", Eric E. Aubanel, Jean Marc Gauthier, and André Bandrauk, Phys. Rev. A **48** (3), 2145 (1993).
- [128] "Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra", Robert S. Mulliken, J. Chem. Phys. **7**, 14 et 20 (1939).
- [129] "Spatially dependent multiphoton multiple ionization", P. Hansch, M. A. Walker, and L. D. Van Woerkom, Phys. Rev. A **54**, R2559 (1996).
- [130] "Ultrafast laser-induced Coulomb explosion of clusters with high-charge states", J. Purnell, E. M. Snyder, S. Wei, A. W. Castelman Jr., Chem. Phys. Lett. **229**, 333 (1994).
- [131] A. D. Bandrauk, communication personnelle.